Zur Kenntnis der Rübenmelassen und der Pentosane

von Albert Schöne

Carl Hinstorffs
Buchdruckerei
Rostock • 1899

Zur Kenntnis

der

Rübenmelassen und der Pentosane

Inaugural-Dissertation

der

Hohen philosophischen Fakultät

der Universität zu Rostock

zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Albert Schöne

aus

Hildesheim.

Rostock.

Carl Hinstorffs Buchdruckerei.

1899.

Ref.: Herr Prof. Dr. A. Michaelis.

Dem

Andenken seiner teuren Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

I.

Über das Verhalten von Rohrzuckerlösung gegen Strontiumhydroxyd und über die Gegenwart von Milchsäure in Rübenmelasse.

I.

Über das Verhalten von Rohrzuckerlösungen gegen Strontiumhydroxyd bei höherer Temperatur und unter Druck.

Über das Verhalten der Hydroxyde des Calciums und des Strontiums beim Kochen mit Rohrzucker-Lösungen haben Beythien, Parcus und Tollens[1] gearbeitet. Es schien mir nun die Frage noch nicht ganz entschieden, ob hierbei neben der von den Genannten erhaltenen Milchsäure nicht doch auch Raffinose, namentlich bei Einwirkung von Strontiumhydroxyd, entsteht. Veranlassung zum Aufwerfen dieser Frage war die Bemerkung gewesen, dass sich Raffinose in den Sirupen der Melasse-Entzuckerungsfabriken, welche sich des Strontiumhydroxydes zum Entzuckern bedienen, in grösserer Menge findet. Freilich wird jetzt angenommen, dass die Raffinose dieser sogenannten Strontianmelassen nicht durch die Prozesse

[1]) Ann. Chem. 255, S. 222.

der Fabrikation entstanden sei, sondern aus den verarbeiteten Rüben stamme, in welchen sie neben Rohrzucker vorhanden sei, sich nach der Abscheidung des Rohrzuckers in den Rohzuckerfabriken in der Melasse der letzteren in etwas grösserem Masse finde, und in den Fabriken, welche die Roh-Melasse verarbeiten und den Zucker der letzteren weiter abscheide, von neuem in die Abläufen konzentriere, so dass die Abläufe oder die Strontianmelassen sehr reich an Raffinose würden und die Abscheidung der Raffinose leicht gestatten. Doch blieb noch stets das Bedenken, dass vielleicht neben dem obigen Konzentrierungsvorgange noch Neuentstehung der Raffinose aus andern Zuckerarten und speciell aus dem Rohrzucker stattfinde; und dies konnte man um so mehr vermuten, als durch die neuen Untersuchungen von Lobry de Bruyn[1] beim Einwirken von Alkalien auf Zuckerarten Umwandlungen einiger Glycosen in andere eintreten, und vielleicht bei Derivaten der Glycosen, also auch bei dem Rohrzucker sich dasselbe ereignen könne.

Beythien und Tollens haben Rohrzuckerlösung mit Strontiumhydroxyd bei gewöhnlichem Drucke gekocht und keine Raffinosebildung bemerkt, vielmehr nur Rohrzucker wiedererhalten. Diese Untersuchung habe ich zu ergänzen gesucht, indem ich Strontiumhydroxyd bei höherem Druck und höherer Temperatur auf Rohrzucker einwirken liess. Vorher wiederholte ich das in der erwähnten Arbeit von

---

[1]) Lobry de Bruyn und van Eckenstein. Ber. d. d. ch. Ges. 28 S. 3078 u. a. Abth.

Beythien und Tollens Ausgeführte und erhielt hierbei wie jene aus dem gefällten Strontiumsaccharate wieder reinen Rohrzucker zurück.

Ich verfuhr folgendermassen:

100 gr reinen, krystallisierten Rohrzuckers wurden in 100 ccm Wasser gelöst, ebenso 50 gr käuflichen Strontiumhydroxyds in 900 ccm Wasser. Beide Flüssigkeiten wurden vereinigt und im Autoklaven bei 125—128° vier Stunden lang erhitzt.

Nach dem Erkalten und Öffnen des Drucktopfes zeigte sich die Flüssigkeit braungelblich gefärbt. Sie gab, mit Jod und Alkali erwärmt, deutliche Abscheidung von Jodoform, eine Reaktion, welche die Anwesenheit von Milchsäure vermuten liess.

Die Flüssigkeit wurde, um das Strontiumhydroxyd abzuscheiden, mit Kohlensäure gesättigt, filtriert und zum Sirup eingedampft. Um diesen Sirup auf Raffinose zu prüfen, dampfte ich 15 gr desselben mit 120 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,15) in einem Becherglase im Wasserbade auf ein Drittel ein.[1] Es schied sich etwas Strontiumnitrat aus und feine Nadeln, welche sich als aus Oxalsäure bestehend erwiesen, während Schleimsäure, welche bei Gegenwart von Raffinose hätte entstehen müssen, nicht nachzuweisen war.

Dann wurden ca. 30 gr des Sirups zu 200 ccm in Wasser gelöst und der vorhandene Zucker durch Kochen mit 40 gr Strontiumhydroxyd als Distrontiumaccharat gefällt. Etwa vorhandene Raffinose wäre hierbei als

---

[1]) Tollens, Landw. Vers. Stat. 39 S. 401.

Distrontiumraffinosat mit gefällt worden. Der entstandene Niederschlag wurde noch heiss abgesogen und mit siedendem, strontiumhydroxydhaltigem Wasser ausgewaschen. Das so gesammelte Distrontiumsaccharat wurde dann mit kaltem Wasser angerührt und einige Stunden stehen gelassen, um es in lösliches Monosaccharat und freies Strontiumhydroxyd zu zersetzen. Das in Lösung gegangene Monosaccharat filtrierte ich von ausgeschiedenem Strontiumhydroxyd ab, entfernte das übrige Strontium durch Sättigen mit Kohlensäure und dampfte das Filtrat zum Syrup ein. Um aus diesem Sirup den Zucker krystallinisch zu erhalten, kochte ich ihn mit wenig absolutem Alkohol, worauf sich ein weisses Krystallmehl abschied. Dieses wurde abfiltriert und getrocknet. Die Mutterlauge wurde verdunstet. Der geringe Rückstand zeigte unter dem Mikroskope nur die charakteristischen Würfelkrystalle des Rohrzuckers, ohne dass Nadeln von Raffinose zu bemerken waren. Raffinose war also nicht vorhanden.

Der, wie angegeben, aus dem Sirup erhaltene, lufttrockne Zucker wurde analysiert. Es wurden der Wasser- und Aschengehalt und das optische Drehungsvermögen bestimmt.

Wasser = 0,17 %
Asche = 0,27 %

Polarisation: 3,1806 gr wurden mit Wasser zu 30 ccm gelöst und in einem 2 dm-Rohre im Quarzkeilapparat von Schmidt & Haensch polarisiert.

Abgelesen: 40,5°; Normalgewicht für 30 ccm = 7,8144 gr.

3,1806 : 40,5 = 7,8144 : x

x = 99,5 % Rohrzucker.

99,5 %	Rohrzucker
0,17 %	Wasser
0,27 %	Asche
99,94 %	

Es geht hieraus hervor, dass nahezu reiner Rohrzucker aus der Operation wiedererhalten war.

Es konnte nun noch möglich sein, dass etwa die eventuell vorhanden gewesene Raffinose der Ausfällung durch Strontiumhydroxyd entgangen wäre. Um dieses zu untersuchen, dampfte ich die vom Distrontiumsaccharate abfiltrierte Flüssigkeit zum Sirup ab.

Die eine Hälfte des erhaltenen Sirups prüfte ich auf die Anwesenheit von Raffinose, indem ich sie mit Salpetersäure (spec. Gew. 1,15) auf dem Wasserbade eindampfte. Es hinterblieb eine weisse Masse, welche sich leicht und vollständig in Wasser löste. In Wasser sehr schwer lösliche Schleimsäure war also nicht vorhanden, und damit war auch der Beweis erbracht, dass Raffinose nicht zugegen sein konnte.

Die andere Hälfte des Sirups benutzte ich, um eventuell Milchsäure, die man nach der in der ursprünglichen Flüssigkeit eingetretenen Jodoformreaktion vermuten konnte, zu isolieren. Zu diesem Zwecke säuerte ich den Sirup mit konzentrierter Salzsäure schwach an und schüttelte mit Äther wiederholt aus. Hierbei musste die durch die Salzsäure eventuell in Freiheit gesetzte Milchsäure, welche in Äther leicht löslich ist, in den Äther übergehen. Die ätherischen Auszüge wurden gesammelt, durch ein trocknes Filter

filtriert und bei gelinder Wärme verdunstet. Die zurückbleibende, sirupöse Flüssigkeit roch schwach nach Ameisensäure. Letztere entfernte ich durch gelindes Erwärmen. Den von Ameisensäure freien Rückstand verdünnte ich mit wenig Wasser, erhitzte zum Sieden und setzte reines Zinkoxyd in kleinen Portionen in geringem Überschusse zu. Die etwas gefärbte Flüssigkeit wurde mit Thierkohle entfärbt, filtriert und zur Krystallisation gebracht. In der That schieden sich in der eingeengten Flüssigkeit bald Krystalle ab. Letztere wurden von der Mutterlauge getrennt, umkrystallisiert, an der Luft getrocknet und analysiert.

	I	II
Angewandt:	0,3844 gr	0,3830 gr
Verlust beim Trocknen: bei 110 °	0,0694 gr	0,0676 gr
Nach dem Glühen (Zn O):	0,1052 gr	0,1046 gr

Formel für milchsaures Zink: $Zn(C_3H_5O_3)_2 + 3H_2O$.

Berechnet:	Gefunden:	
	I	II
H_2O 18,18 %	18,05 %	18,07 %
Zn: 21,89 %	21,91 %	22,03 %

Es bestanden also die ausgeschiedenen Krystalle aus milchsaurem Zink, womit der Beweis erbracht ist, dass auch bei der Einwirkung von Strontiumhydroxyd auf Rohrzuckerlösung bei höherem Druck und höherer Temperatur Milchsäure entsteht.

Der Rest des zuerst (s. S. 7) erhaltenen Sirups wurde schliesslich mit absolutem Alkohol ausgekocht, um eventuell vorhandene Raffinose, die in Alkohol

löslicher ist als Rohrzucker, zu lösen. Zurück blieb ein körniger Rückstand, welcher hauptsächlich aus milchsaurem Strontium bestand, wie aus folgenden Analysen des gereinigten Salzes hervorgeht.

	I	II
Angewandt:	0,3154 gr	0,3056 gr
Verlust beim Trocknen:	0,0552 gr	0,0518 gr
Erhaltenes Strontiumsulfat:	0,1762 gr	0,1730 gr

Berechnet für $Sr(C_6H_5O_3)_2 + 3H_2O$:		Gefunden: I	II
H_2O	16,93 %	17,50 %	16,95 %
SrO	32,29 %	31,42 %	31,83 %

Der Alkohol wurde verdunstet. Es hinterblieb ein krystallinischer Rückstand, von welchem eine Probe beim Erhitzen auf Platinblech stark verkohlte, viel Asche hinterliess und die Strontiumreaktion gab. Dieser Rückstand wurde abermals mit absolutem Alkohol ausgekocht, wobei wieder anscheinend milchsaures Strontium zurückblieb. Die jetzt erhaltene alkoholische Lösung, welche das in Alkohol Löslichste enthalten musste, verdampfte ich auf einem Uhrglase.

Es blieb ein Sirup zurück, welcher auch nach achttägigem Stehen und trotz Impfen mit reiner Raffinose keine Kristalle zeigte. Um ganz sicher zu gehen, dass dieser Sirup keine Raffinose enthielte, dampfte ich ihn auf dem Wasserbade mit etwas Salpetersäure (spez. Gew. 1,15) ein. Es blieb eine weisse Masse zurück, welche sich bis auf ein körniges, schwer lösliches Pulver löste.

Dieses Pulver zeigte Ähnlichkeit mit Schleimsäure und unter dem Mikroskope krystallinische Struktur. Es

wurde mit Wasser wiederholt gewaschen und auf einem Filter gesammelt. Es zeigte, auf dem Platinbleche erhitzt, geringe Schwärzung und bedeutende Menge Asche. Letztere löste sich in verdünnter Salzsäure unter Aufbrausen. Aus dieser Lösung fiel auf Zusatz eines Tropfens verdünnter Schwefelsäure langsam ein weisser Niederschlag, welcher im Platinöhr mit Salzsäure befeuchtet und geglüht die charakteristische Strontium-Flammenfärbung gab. Es lag also ein Strontiumsalz einer organischen Säure vor, wahrscheinlich noch milchsaures Strontium, und Raffinose war folglich auf keine Weise zu entdecken.

Aus vorstehender Arbeit glaube ich den Schluss ziehen zu dürfen, dass die Vermutung, es entstände bei der Einwirkung von Strontiumhydroxyd auf Rohrzuckerlösung unter Druck und bei höherer Temperatur Raffinose, irrig ist, und dass die in den Strontianmelassen enthaltene Raffinose wirklich aus den Rüben stammt.

II.

Über die Gegenwart von Milchsäure in Melassen.

Das Auftreten bedeutender Mengen Milchsäure beim Kochen von Zuckerlösungen mit Strontium- und Calciumhydroxyd lässt vermuten, dass das im Fabrikbetriebe übliche Kochen der Rübensäfte mit Kalkmilch oder Strontianlauge durchaus nicht unschädlich ist; es ist im Gegenteil anzunehmen, dass ein Teil der sogenannten „unbestimmbaren Zuckerverluste“ bei der Fabrikation aus Rüben sich auf Bildung von Milchsäure durch die Einwirkung obiger Chemikalien zurückführen lassen.

In der That haben Beythien, Parcus und Tollens[1] in einigen Melassen die Gegenwart von Milchsäure nachgewiesen. Es schien nun interessant zu sein, diese Untersuchung auf Melassen von möglichst verschiedener Herkunft auszudehnen, um zu sehen, ob Milchsäure konstant in der Rübenmelasse vorhanden ist.

Die zur Untersuchung gelangten Melassen wurden mir von dem öffentl. chem. Laboratorium von Dr. Robert Creydt in Magdeburg freundlichst zur Verfügung gestellt, wofür ich diesem Herrn zu grossem Danke verpflichtet bin.

Ich verfuhr folgendermassen:

ca. 150—300 gr der betreffenden Melasse (je nach der Menge des vorhandenen Materials) wurden mit ca. 100 ccm Wasser verdünnt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und viermal mit Äther im Scheidetrichter ausgeschüttelt. Da sich beim Schütteln die Flüssigkeiten leicht emulgierten und schwer zu trennen waren, so verfuhr ich bei dem grösseren Teil der untersuchten Melassen derart, dass ich die angesäuerten unverdünten Melassen mit Äther in einer Reibschale innig verrieb und den Äther abgoss. Die vereinigten Ätherauszüge wurden durch ein trocknes Filter filtriert und der Äther abdestilliert.

In allen untersuchten Fällen bekam ich nach dem Verdunsten des Äthers Sirupe, welche sauer reagierten und mit Jod und Alkali die Jodoformreaktion gaben. Es deutet dieses auf Milchsäure, welche mit Jod und Alkali Jodoform liefert, doch ist dieses noch nicht beweisend für deren Anwesenheit, da noch viele andere

[1]) Ann. Chem. 255, S. 228.

Substanzen dieselbe Reaktion zeigen; ich musste also suchen, die Milchsäure auch noch auf andere Art nachzuweisen, und dieses geschieht bekanntlich am besten als Zinksalz.

Der mehr oder weniger braun gefärbte, sirupartige Rückstand von der Ätherverdampfung, welcher häufig mit Fetttröpfchen durchsetzt war, wurde mit Wasser aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wurde zum Sieden erhitzt und allmählich Zinkoxyd in kleinen Mengen bis zum Überschuss hinzugefügt. Die Lösung wurde mit Kohle entfärbt, filtriert, eingedampft, zur Krystallisation gebracht und durch Umkrystallisieren gereinigt. Die erhaltenen Salzmengen waren zum Teil zur Analyse genügend, jedoch häufig so gering, dass eine Analyse nicht möglich war. Ich musste mich in den letzteren Fällen auf das Verhalten derselben beim Glühen und auf das Verhalten der Lösungen gegen Jod und Alkali beschränken. Auch bei den in nur einigermassen genügender Quantität erhaltenen Mengen war es mir nur durch grosse Sorgfalt möglich, die Analysen auszuführen. Ich bekam daher auch nur annähernd genaue Resultate. Die Zahlen sind jedoch völlig genügend, um zu beweisen, dass in diesen Fällen wirklich Milchsäure vorhanden gewesen ist; und es ist weiter zu schliessen, dass, da ich die Reaktion der Milchsäure in den unten angeführten 13 Melassen stets erhalten habe, und da von Beythien, Parcus und Tollens[1] ebenfalls Milchsäure in vier Melassen gefunden ist, Milchsäure ein konstanter Bestandteil der

[1]) l. c.

Rübenmelasse ist, wenn auch die Quantität an Milchsäure häufig sehr gering ist.

Zusammenstellung der Analysen-Resultate der Zinksalze aus den untersuchten Melassen.

Berechnet für milchsaures Zink:

Zn 21,89 %

H_2O 18,18 %

Bei fünf Melassen war die Quantität an erhaltenem Zinksalz zu gering, so dass ich mich mit der Jodoformreaktion begnügen musste.

Herkunft der Melasse	Angew. Zinksalz	Erhaltenes ZnO	Zn	% Zn	% H_2O	Jodof.-reaktion
Dessauer Actien-Zuckerraffinerie	0,0195	0,0052	0,00417	21,38	17,95	stark
Zuckerfabrik Weferlingen, G. m. b. H.	0,0335	0,0092	0,00738	22,03	18,10	„
Zuckerfabrik Oschersleben, G. m. b. H.	0,0720	0,0195	0,01565	21,74	18,05	„
Aktien-Zuckerfabrik Schladen	0,0249	0,0067	0,00538	21,61	18,05	„
Zuckerfabrik Meitzendorf.	0,2025	0,0546	0,04381	21,63	18,11	„
Zuckerfabrik Hadmersleben, G. m. b. H.	—	—	—	—	—	schwach
Zuckerfabrik Salzwedel	—	—	—	—	—	stark
Zuckerfabrik Biere	—	—	—	—	—	schwach
Zuckerfabrik Tangermünde, Fr. Meyer's Sohn	—	—	—	—	—	stark
Zuckerfabrik Erstein	0,3408	0,0930	0,0756	22,18	17,07	„
Nordd. Zuckerraffinerie Raffinerie Frellstedt.	0,0760	0,0210	0,0169	22,24	20,00	„
Rüben-Zuckerfabrik Wallhausen Schmidt, Rödiger u. Co.	—	—	—	—	—	„
Akt.-Rüben-Zuckerfabrik Hornburg.	0,0344	0,0092	0,0074	21,51	18,60	„

II.

Über das Verhalten der Pentosane der Samen beim Keimen.

Die in den Pflanzen sich neben anderen Kohlenhydraten findenden Penta-Glycosen oder Pentosen $C_5H_{10}O_5$ resp. die von Stone und Tollens Pentosane genannten Muttersubstanzen, aus denen sie durch Hydrolyse entstehen, haben in den letzten Jahren vielfach die Aufmerksamkeit auf sich gelenkt. Durch die bahnbrechenden Arbeiten von Tollens und seinen Schülern, welche die Eigenschaft der Pentosen resp. Pentosane, beim Erhitzen mit Salzsäure Furfurol zu bilden, benutzten, um eine bequeme Methode zur quantitativen Bestimmung derselben auszuarbeiten, war es möglich, die Pentosen quantitativ in den einzelnen Pflanzenteilen zu bestimmen. Es zeigte sich, dass besonders die stark verholzten Pflanzenteile und Samen reichlichen Pentosangehalt aufweisen.

Über das Verhalten der Pentosen resp. Pentosane beim Wachstum haben Cross, Bevan, Beadle und Smith,[1] Götze und Pfeiffer,[2] de Chalmot[3] schon manche Versuche angestellt. Erstere kamen zu dem Resultate, dass sich die Pentosane beim Wachstum bedeutend vermehren, dass sich die Bildung von Pentosanen über die ganze Vegetationsperiode erstreckt und gegen Ende der Periode die absolut grösste Höhe erreicht. Sie konstatierten ferner, dass die relative

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 27 S. 1061 und 28 S. 2604.
[2]) Landw. Vers. Stat. 1896, S. 47.
[3]) Amer. chem. journ. 16 Nr. 8 S. 589.

Zunahme der Pentosane in den einzelnen Vegetationsperioden nicht die gleiche ist.

Es schien mir nun besonders interessant zu sein, das Verhalten der Pentosane bei einer der wichtigsten Perioden, der des Keimens im Samen, näher zu studieren.

Über das Verhalten der Pentosane beim Keimen arbeitete bereits de Chalmot.[1] Er analysierte die Samen von Gerste, Mais und Brunnenkresse und legte sie nach dem Einquellen zum Keimen und Wachsen. Die ohne Lichtzutritt gewachsenen Pflanzen wurden wieder auf ihren Pentosangehalt geprüft. Er fand bei Mais eine entschiedene Zunahme an Pentosanen, bei Erbsen zuerst eine Zunahme, bei fortgeschrittenem Wachstum eine Abnahme, bei Brunnenkresse eine Abnahme an Pentosanen.

Auch Cross, Bevan und Beadle[2] veröffentlichten Resultate von Keimversuchen, die sie angestellt hatten. Sie fanden, dass eine Probe Gerste, welche 5,3 % Furfurol bei der Destillation mit Salzsäure (spez. Gew. 1,06) lieferte, nach dem Keimen und Wachsen 10,3 % Furfurol oder 8,03 % auf das ursprüngliche Gewicht vor dem Keimen berechnet, enthielt.

Ebenso fanden Tollens und Glaubitz,[3] dass sich beim Mälzen der Gerste der Gehalt an Pentosanen nicht vermindert.

Die Versuche von Pfeiffer und Götze, sowie von Cross, Bevan und Beadle bezogen sich zum

---

[1]) Americ. chem. journ. 16, No. 8, S. 589.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, S. 1064, Anmerk.
[3]) Journ. f. Landwirtsch. 1897, S. 106.

grössten Teile mehr auf das Wachsen älterer Pflanzen als auf den eigentlichen Keimprozess, sodass auch sie wohl noch nicht genügend sind, um die interessante Frage, ob sich beim Keimen verschiedener Samen Pentosane bilden oder nicht, entscheiden zu können. Ich suchte daher durch neue, genaue Versuche zur Entscheidung dieser Frage beizutragen.

a. Bereitung des Materiales.

Keimversuch I. Gerste.

Beste Gerste „Pfauengerste", welche auf den Versuchsfeldern des landwirtschaftlichen Instituts der hiesigen Universität geerntet war, wurde sorgfältig ausgelesen, von zerbrochenen Körnern befreit und von Staub und kleineren Verunreinigungen durch Absieben gereinigt. Von dieser gereinigten Gerste wurden genau 500 gr abgewogen, mehrere Male mit destilliertem Wasser abgewaschen und, mit Wasser übergossen, zum Aufquellen hingestellt. Die gequollenen Körner wurden bei mittlerer Temperatur (15—20 °) in einer mit Filzdeckel bedeckten Schale zum Keimen hingestellt. Um ein gleichmässiges Keimen zu erzielen, wurde täglich mindestens einmal gewendet. Nach achttägigem Stehen war die Keimung soweit fortgeschritten, dass die Körner filzig zusammenhingen und die Würzelchen ungefähr die Länge der Körner erreicht hatten, wie dies bei der Malzbereitung üblich ist. Das so erhaltene Malz wurde zwischen Fliesspapier ausgebreitet und bei ca. 40 ° im Trockenschranke getrocknet. Nach dem Trocknen liess ich einen Tag an der Luft stehen, um ein zu starkes

Anziehen von Feuchtigkeit beim Mahlen und Wägen zu vermeiden. Erhalten waren aus den obigen 500 gr Gerste 434,88 g lufttrocknes Malz. Dieses wurde in einer Handmühle möglichst schnell zu grobem Pulver gemahlen, gut gemischt und in einer mit Gummistopfen verschlossenen Flasche aufbewahrt.

Keimversuch II. Weizen.

Zum Versuche benutzte ich guten, von den hiesigen Versuchsfeldern geernteten „Squarehead-Weizen". Derselbe wurde ebenso wie die Gerste ausgelesen und gereinigt. 250 gr des gereinigten Weizens wurden zum Quellen gebracht und zum Keimen gelegt. Trotz häufigen Umwendens gelang es mir nicht, ein ganz gleichmässiges Wachstum zu erzielen, indem ein Teil der Körner seine Würzelchen erheblich schneller hervorstreckte, als die übrigen. Nach achttägigem Keimen war im Durchschnitt das Wachstum des Gerstenmalzes erreicht. Das so erhaltene Weizenmalz wurde ebenfalls im Trockenschrank getrocknet, an der Luft erkalten gelassen und gewogen. Das Gewicht des lufttrocknen Malzes betrug 218,38 gr. Es wurde in ein grobes Pulver verwandelt und in einem gut schliessenden Gefässe aufbewahrt.

Keimversuch III. Erbsen.

Einige Versuche mit Erbsen, welche ich aus hiesigen Kolonialwaren-Geschäften bezog, misslangen, da immer Fäulnis und Schimmelbildung trotz sorgfältigen Auslesens und Waschens eintrat. Dagegen hatte ich

besseren Erfolg mit Erbsen aus der Gärtnerei des landwirtschaftlichen Instituts, sog. „Langhülsigen Erbsen". 300 gr dieser wurden nach sorgfältigem Auslesen gewaschen, gequellt und zum Keimen gelegt. Das Wachstum ging recht gleichmässig vor sich. Nach acht Tagen hatten die Würzelchen eine Länge von etwa 3 cm erreicht, während die Pflänzchen etwa 1 cm lang waren. Ich legte jetzt zum Trocknen und erhielt aus den angewandten 300 gr 268,6 gr lufttrocknes Erbsenmalz, welches ebenfalls gemahlen wurde.

Keimversuch IV. Gerste.

Neben diesen Keimversuchen, welche sich bis auf ein Wachstum bis zur Malzreife erstreckten, schien es mir interessant zu sein, zu studieren, wie sich die Pentosane bei etwas fortgeschritteneremWachstum verhalten. Als Versuchsobjekt nahm ich wieder Gerste und zwar „Chrestensen's Erfurter Malzgerste". Diese legte ich zum Keimen und zwar auch wieder unter völligem Ausschlusse des Lichtes, um Assimilation zu vermeiden. Nach zwölftägigem Wachsen war der Blattkeim durchschnittlich von Kornlänge, bei einigen länger (bis zur doppelten Kornlänge), bei anderen kürzer. Ich legte jetzt zum Trocknen. Aus 200 gr der ausgelesenen und gereinigten Gerste erhielt ich 171,96 gr lufttrocknes, ausgewachsenes Malz.

Keimversuch V (Kontrollversuch mit Gerste).

Zur Kontrolle des ersten Keimversuches mit Gerste zog ich noch Gerstenmalz, welches Herr Professor

Dr. Tollens im Semester vorher auch aus „Pfauen-Gerste“ hergestellt hatte, in den Kreis meiner Untersuchungen. Herr Professor Dr. Tollens hatte aus 500 gr Gerste 442,26 gr Malz erhalten.

Weitere Versuche, die ich mit Mais und Bohnen anstellen wollte, scheiterten immer wieder an der früher oder später eintretenden Fäulnis und Schimmelbildung, welche auch nach Abspülen der Samen mit 1- und 5%iger Formaldehydlösung eintraten. Ich musste deshalb leider auf die Versuche mit diesen beiden Objekten verzichten.

Die ursprünglichen Samen sowie die gekeimten Samen sind dann nach den üblichen Methoden einerseits auf den Gehalt an Trockensubstanz und andererseits auf den Gehalt an Pentosanen untersucht worden, und so wurde ermittelt, wieviel Prozente und Gramme Pentosane in den ursprünglichen Samen und in den daraus entstandenen gekeimten Samen vorhanden gewesen sind.

b. Ausführung der Analysen.

I. Trockensubstanzbestimmung:

Es wurden zweimal je ca. 0,3 gr der grob gepulverten und gut gemischten Substanz bei 100—105° drei Stunden lang im Lufttrockenschranke getrocknet und nach dem Erkalten im Exsikkator schnell gewogen. Das Mittel der beiden gefundenen Werte wurde als Trockensubstanz angenommen.

II. Pentosanbestimmung:

Der Pentosangehalt wurde nach der Methode von Krüger und Tollens[1] bestimmt. Es wurden 2,5 bis 3 gr der gut gemischten, groben Pulver mit verdünnter Salzsäure (spez. Gew. 1,06) der Destillation unterworfen, welche so lange fortgeführt wurde, bis ein Tropfen des Destillates mit Anilinacetat getränktes Papier nicht mehr rot färbte. Das Destillat wurde mit Phloroglucin, dem von Councler empfohlenen Fällungsmittel, welches vorher in etwas Salzsäure (1,06) gelöst und dessen Lösung von dem ungelöst bleibenden Diresorcin, welches sich im käuflichen Phloroglucin immer findet, abgegossen wurde, versetzt und das Furfurol als Phloroglucid gefällt. Das gefällte Phloroglucid wurde nach 14stündigem Absetzen filtriert, mit 150 ccm Wasser nachgewaschen und im Wassertrockenschranke bis zur Gewichtskonstanz, welche gewöhnlich nach drei- bis vierstündigem Trocknen eintritt, getrocknet und dann gewogen.

Ein möglichst gleichmässiges Arbeiten hielt ich bei diesen, zu Vergleichen dienenden Analysen für besonders wichtig, und ich habe mich bemüht, dieser durchaus zu stellenden Vorbedingung möglichst nachzukommen. Aus den Beobachtungen, die ich bei den Bestimmungen gemacht habe, glaube ich den Schluss ziehen zu dürfen, dass die Fehlergrenze, zumal bei solchen Substanzen, nicht zu eng angenommen werden darf und wohl auf mindestens 0,4 – 0,5 % Furfurol festgesetzt werden muss. Ich habe daher bei den Pentosanbestimmungen dieser Arbeit immer mehrere (3—4)

[1]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1896, S. 33; 94.

Tabelle I. Samen vor dem Keimen.

Material	Substanz in	Trocken-substanz		Phloro-glucid	Furfurol		Pentosan		Mittel
	gr	%	gr	gr	gr	%	gr	%	%
Pfauen-Gerste	2,9676	85,49	2,5370	0,2348	0,12651	4,99	0,23278	9,18	9,26
„	2,9578	„	2,5287	0,2448	0,13189	5,22	0,24268	9,60	
„	2,8976	„	2,4778	0,2240	0,12213	4,93	0,22472	9,07	
„	3,0152	„	2,5777	0,2390	0,12877	5,00	0,23694	9,19	
Square-head Weizen	3,0456	82,93	2,5257	0,2016	0,11077	4,38	0,20381	8,07	8,24
„	3,0028	„	2,4902	0,1910	0,10495	4,21	0,19311	7,75	
„	3,0402	„	2,5212	0,2138	0,11747	4,65	0,21614	8,57	
„	3,0362	„	2,5179	0,2098	0,11527	4,57	0,21610	8,58	
Langhülsige Erbsen	3,1396	87,81	2,7569	0,1663	0,09137	3,32	0,16812	6,10	5,79
„	3,0414	„	2,6707	0,1534	0,08429	3,16	0,15509	5,81	
„	2,9900	„	2,6255	0,1480	0,08132	3,10	0,14960	5,62	
„	3,0216	„	2,6533	0,1478	0,08120	3,06	0,14941	5,63	
Erfurter Malzgerste	3,2515	86,85	2,8239	0,3130	0,16439	5,82	0,30248	10,71	10,70
„	2,7845	„	2,4183	0,2633	0,14073	5,82	0,25894	10,70	
Pfauen-Gerste (Tollens)	3,1174	87,42	2,7252	0,2526	0,13501	4,95	0,24842	9,11	9,27
	3,0342	„	2,6525	0,2406	0,12963	4,89	0,23852	8,99	
„	2,5960	„	2,2694	0,2190	0,11909	5,25	0,21912	9,65	
„	2,6824	„	2,3450	0,2186	0,11887	5,07	0,21872	9,32	

Tabelle II. Samen nach dem Keimen.

Material	Substanz in gr	Trocken-substanz %	Trocken-substanz gr	Phloro-glucid	Furfurol gr	Furfurol %	Pentosan gr	Pentosan %	Mittel %
Malz	2,6538	93,97	2,4938	0,2509	0,13362	5,36	0,24586	9,86	
aus Pfauen-Gerste	2,7274	„	2,5629	0,2460	0,13254	5,13	0,24387	9,52	9,88
„	2,6484	„	2,4887	0,2576	0,13768	5,53	0,25333	10,18	
„	2,6378	„	2,4787	0,2510	0,13415	5,41	0,24684	9,96	
Malz aus	3,0386	91,54	2,7815	0,2410	0,12985	4,67	0,23892	8,59	
Square-head Weizen	3,0520	„	2,7938	0,2444	0,13168	4,71	0,24229	8,67	8,66
„	2,8370	„	2,5970	0,2278	0,12387	4,77	0,22792	8,77	
„	2,7824	„	2,5470	0,2174	0,11822	4,64	0,21752	8,54	
Malz aus	3,0068	89,42	2,6887	0,1839	0,10104	3,76	0,18591	6,91	
Langhülsigen Erbsen	3,1892	„	2,8518	0,1752	0,09626	3,38	0,17712	6,22	6,65
„	3,0570	„	2,7336	0,1845	0,10137	3,71	0,18652	6,82	
Ausgewachsenes Malz	2,0852	93,12	1,9418	0,2257	0,12273	6,32	0,22582	11,63	
(Erfurter Gerste)	2,1420	„	1,9946	0,2408	0,12974	6,50	0,23872	11,97	11,80
Malz aus Gerste	3,0878	92,71	2,8627	0,2939	0,15509	5,42	0,28537	9,95	
(Tollens)	3,0309	„	2,8099	0,2892	0,15350	5,46	0,28244	10,05	
„	3,0496	„	2,8273	0,2874	0,15255	5,40	0,28069	9,92	10,04
„	2,9744	„	2,7612	0,2896	0,15371	5,57	0,28283	10,24	

Analysen ausgeführt, um durch das arithmetische Mittel eine möglichst genaue Zahl zu finden.

Die Resultate der Bestimmungen habe ich in vorstehenden Tabellen zusammengestellt.

Aus diesen Tabellen kann man nun eine vollständige Übersicht über etwaige Gewichtsveränderungen der Pentosane beim Keimen obiger Samen gewinnen, wenn man die Prozent-Zahlen auf die angewandten Mengen der ursprünglichen Samen und die erhaltenen Mengen der gekeimten Samen bezieht, sodass man die vorhandenen Mengen Pentosane in Grammen erfährt.

Tabelle III.

Versuch	Material	Trockensubstanz		Pentosan			
		%	gr	%	gr	Differenz	Zunahme i %
I.	Gerste 500 gr	85,49	427,45	9.26	39,58	+ 0,80 gr	0,19
	Malz 434,88 gr	93,97	408,66	9,88	40,38		
II	Weizen 250,0 gr	82,93	207,32	8,24	17,08	+ 0,23 gr	0,11
	Weizenmalz 218,38 gr	91,54	199,92	8,66	17,31		
III	Erbsen 300 gr	87,81	263,43	5,79	15,25	+ 0,72 gr	0,27
	Erbsenmalz 268,6 gr	89,42	240,18	6,65	15,97		
IV	Gerste 200 gr	86,85	173,70	10,70	18,59	+ 0,31 gr	0,18
	Ausgewachsenes Malz 171,96 gr	93,12	160,13	11,80	18,90		
V	Gerste 500 gr	87,42	437,10	9,27	40,52	+ 0,65 gr	0,15
	Malz (Tollens) 442,26 gr	92,71	410,02	10,04	41,17		

Es geht aus dieser Zusammenstellung deutlich hervor, dass keine Abnahme, sondern eine geringe Zunahme der Pentosane beim Keimen stattgefunden hat. So enthielten z. B. (s. Versuch I) die

500 gr Gerste 39,58 gr Pentosan und die daraus erhaltenen 434,88 gr Malz 40,38 gr Pentosan; 300 gr Erbsen (s. Versuch III) 15,25 gr Pentosan, 286,6 Erbsenmalz aber 15,97 gr; 500 gr Gerste (s. Versuch V) 40,52 gr Pentosan, die daraus erhaltenen 442,26 gr Malz 41,17 gr Pentosan.

Wenn dieses auch keine bedeutende Zunahme ist und die Methode, wie bekannt, die oben schon hervorgehobenen Ungenauigkeiten zeigt, so ist bei diesen mehrfachen Versuchen und bei der Regelmässigkeit und der stets gleichen Richtung der Resultate eine kleine Zunahme wohl unzweifelhaft. Das Ergebnis dieser Versuche kann ich daher zusammenfassen in dem Satze:

Die Pentosane der Samen erfahren beim Keimen jedenfalls keine Abnahme, vielmehr eher eine kleine Zunahme; sie gehören folglich nicht zu den Reservestoffen, welche beim Keimen der Samen durch Athmung verschwinden oder zum Aufbau der jungen Pflanze verwendet werden.[1]

III.

Über die Pentosane in Jute, in Luffa und in den Biertrebern.

A. Darstellung von Xylose aus Jute und aus Luffa.

Einleitung.

Die Jute, die präparierten Bastfasern einer Corchorus-Art, welche als Faserstoff zum Spinnen gröberer Gewebe gebraucht wird und ein bedeutender

[1]) Die allenfalls mögliche Annahme, dass einerseits die Pentosane der Samen beim Keimen zerstört werden und andererseits aus Stärke

Handelsartikel ist, wurde schon von Cross und Bevan[2] auf ihre chemischen Bestandteile näher untersucht. Auch Wheeler und Tollens[3] zogen dieselbe in den Bereich ihrer Untersuchungen und stellten aus ihr Holzgummi sowie auch direkt Xylose dar. Zur direkten Darstellung der Xylose kochten sie 430 gr Jute in einer Porzellanschale successive mit zwei Portionen von jedesmal 4 Litern Wasser und je 100 gr Schwefelsäure je $2^1/_2$ Stunde unter Umrühren und unter Ersatz des verdampfenden Wassers. Die erhaltenen Sirupe verarbeiteten sie auf Xylose. Die Ausbeute war sehr gering, denn sie bekamen nur 3 gr reine Xylose.

Ein anderes pflanzliches Produkt, die Luffa, bekanntlich die durch Maceration von allen anderen Gewebeteilen befreiten Gefässbündelstränge der Frucht einer Cucurbitacee (Luffa cylindrica), welche zu vielerlei Zwecken fabrikmässig verarbeitet wird, wurde auch schon auf ihren Gehalt an Holzgummi und Kohlenhydraten untersucht. So haben Allen und Tollens[4] nur geringen Gehalt an Pentosen gebender Substanz konstatiert. Ferner haben Schulze und Tollens[5] durch Kochen der vorher mit Ammoniak und Wasser behandelten Substanz mit 2%iger Schwefelsäure Xylose erhalten, allerdings nur ca. 1 %.

---

durch Oxydation und Abbau ein der zerstörten Menge gleiche Quantität Pentosane sich bilde, scheint zu gekünstelt und unwahrscheinlich, um in Betracht gezogen zu werden.

[2]) Cross und Bevan, The chemistry of Bast fibers 1882, Vol. I: ferner Journ. of the chem. Soc. an verschied. Stellen.

[3]) Wheeler und Tollens, Annal. Chem. 254, S. 325.

[4]) Ann. Chem. 260, S. 289.

[5]) Ann. Chem. 271, S. 60.

Es war also aus beiden Ausgangsmaterialien nur verhältnismässig wenig reine Xylose erhalten worden.

Während die oben genannten Herren an der Luft, also unter gewöhnlichem Drucke bei ca. 100 ° mit etwas stärkerer Schwefelsäure kochten, wandte ich noch verdünntere Säure an und kochte im Drucktopfe unter 3 bis 4 Atmosphären Druck und bei höherer Temperatur, um zu prüfen, wie sich bei dieser Aufschliessung die Ausbeute stellen, und wie sich überhaupt die als Pentosane angesprochenen Substanzen verhalten würden.

I. Jute.

500 gr zerschnittener Jutefaser des Handels wurden mit 5 Litern Wasser, worin 50 gr conz. Schwefelsäure enthalten waren, also mit nahe 1 %iger Schwefelsäure übergossen und bei 125 ° und ungefähr 3 Atmosphären Überdruck drei Stunden lang im Autoklaven erhitzt.

Nach dem Erkalten zeigte sich die Faser vollständig zerfallen und die Flüssigkeit gelblich gefärbt und nach Furfurol riechend. Es hatte sich also schon hier Furfurol durch Zersetzung gebildet. Es wurde abgepresst. Die zurückbleibende Jutefaser gab mit Phloroglucin und Salzsäure noch starke Ligninreaktion, wenn auch etwas bräunlicher als vor der Operation. Es war also von den Ligninstoffen noch mehr oder weniger in der Faser erhalten geblieben. Um zu prüfen, ob die Flüssigkeit überhaupt Pentosane resp. Pentosen enthielte, versetzte ich eine kleine Menge derselben mit

dem gleichen Volumen conz. Salzsäure und etwas Phloroglucin und erwärmte. Sofort trübte sich die Flüssigkeit so stark, dass eine Spectralreaktion nicht direkt ausführbar war. Ich filtrierte daher den entstandenen Niederschlag nach der Phloroglucin-Salzsäure-Absatzmethode,[1] wusch mit Wasser nach und löste ihn schliesslich auf dem Filter in Alkohol. Die violette Lösung zeigte, vor den Spectralapparat gebracht, sehr deutlich den charakteristischen Absorptionsstreifen. Eine auf Laevulose angestellte Reaktion mit Resorcin und Salzsäure verlief negativ.

250 ccm, entsprechend 25 gr Jute, der Aufschliessungsflüssigkeit wurden zu analytischen Zwecken (s. u.) zurückbehalten; die Hauptmenge jedoch auf Xylose verarbeitet.

1. Darstellung der Xylose.

Die Flüssigkeit wurde mit gefälltem kohlensauren Kalk neutralisiert und nach dem Abfiltrieren vom ausgeschiedenen Gips zum dünnen Sirup möglichst schnell unter Anwendung eines Rührwerkes eingedampft. Schon beim Neutralisieren nahm die Flüssigkeit eine dunklere Färbung an. Der Sirup zeigte dunkelbraune Farbe und Fluorescenz. Dieser Sirup wurde mit 96 %igem Alkohol versetzt, wobei sich dunkle, gummiartige Stoffe in Klumpen absetzten. Es wurde abfiltriert, wieder eingedampft, nochmals mit Alkohol ausgefüllt und die Operation öfters wiederholt, bis der Sirup eine hellgelb-

[1]) Tollens, Ber. d. d. ch. Ges. 29, S. 1212.

braune Farbe zeigte. Dieser gereinigte Sirup wurde mit einem Körnchen reiner Xylose geimpft, zeigte aber selbst nach achttägigem Stehen noch keine Krystallisation. Er wurde jetzt in Wasser gelöst und mit Bleiessig im Überschuss versetzt, wobei starke Ausscheidung von gummiartigen und anderen Stoffen eintrat. Nach dem Entfernen des Bleies durch Schwefelwasserstoff wurde wieder eingedampft. Da auch in diesem so gereinigten Sirupe noch keine Krystallisation eintrat, so behandelte ich ihn jetzt mit absolutem Alkohol, dem ich etwas Äther zusetzte. Es fiel jedesmal, namentlich auf Zusatz von Äther, reichlich Gummiartiges aus. Nach mehrmaligem Wiederholen dieser Behandlung erhielt ich schliesslich eine kleine Menge Sirup, welcher nach dem Impfen nach einigen Tagen zum Krystallbrei erstarrte. Dieser wurde in wenig siedendem, absoluten Alkohol gelöst. Beim Erkalten schied sich die Xylose fast reinweiss körnig krystallinisch aus. Die Mutterlauge wurde abgesogen und durch Reinigen mittels Alkohol und Äther zum Krystallisieren gebracht, doch lieferte sie nur noch wenig reine Xylose.

Im Ganzen betrug die Ausbeute an Xylose 4,5 gr; das bedeutet 0,95 % auf Jute berechnet.

Polarisation der Xylose: 2,0080 gr wurden mit Wasser zu 20 ccm gelöst, sofort filtriert, in eine 2 dm lange Röhre gebracht und ohne Verzug im Quarzkeilapparate von Schmidt & Haensch polarisiert. Bei der ersten Ablesung zeigte die Ablenkung 26 Skalenteile = 44,54 ° Polaris. Dieselbe sank allmählich und blieb schliesslich auf 11,1 ° stehen. Das Präparat

zeigte also die für Xylose charakteristische Multirotation und ebenfalls die spezifische Drehung der Xylose.

$$(\alpha)\,D = \frac{11{,}1 \times 0{,}344 \times 20}{2{,}0080 \times 2} = 19{,}02^{0}\ \text{Polaris.}$$

2. Analytische Untersuchung der Jute, der Zersetzungsflüssigkeit und des Rückstandes auf Pentosane etc.

a. Die ursprüngliche Jute gab folgende Daten:

Angew. Menge	Trockensubstanz %	Trockensubstanz gr	Phloroglucid	Furfurol* gr	Furfurol* %	Pentosan* gr	Pentosan* %	Mittel
1,8305	89,05	1,6295	0,2823	0,14984	9,19	0,27571	16,92	17 %
1,9348	„	1,7224	0,2983	0,15741	9,14	0,28963	16,81	
1,8255	„	1,6251	0,2876	0,15265	9,39	0,28088	17,28	

* auf trockne Jute berechnet.

b. Zur Bestimmung der Pentosane in der abgepressten Flüssigkeit (s. S. 29) dampfte ich je 25 ccm der letzteren, entsprechend 2,5 gr Jute nach dem Neutralisieren mit kohlensaurem Kalk in Schälchen auf dem Wasserbade ein, um das Furfurol zu verjagen. Der trockne Rückstand wurde mit je 100 ccm Salzsäure (1,06 spec. Gew.) in die Destillationskölbchen gespült, und die Destillation nach der bekannten Methode ausgeführt. Das Resultat war folgendes:

Angewandte Menge	Phloroglucid	Furfurol gr	Furfurol %	Pentosan gr	Pentosan %	Mittel
25 ccm = 2,5 Jute	0,2961	0,10562	4,75	0,19434	8,73	8,725 %
= 2,2255 gr Trs.	0,2950	0,10551	4,74	0,19414	8,72	

Es waren also von 17 % der in der Faser enthaltenen Pentosane 8,725, also etwas über die Hälfte, in der Lösung vorhanden.

Weiter untersuchte ich das Verhalten des Auszuges gegen Fehling'sche Lösung und stellte ich hierdurch die Reductionskraft desselben fest. Ich bestimmte hierdurch alle Glycosen und somit sowohl die Pentosen als auch die etwa neben diesen entstandenen Hexosen (Dextrose etc.)

Nach der Vorschrift von Allihn wurden 25 ccm des Auszuges der Jute[1] mit 60 ccm Fehling'scher Lösung und 60 ccm Wasser genau zwei Minuten gekocht. Die Flüssigkeit wurde noch heiss durch ein Astbest-Platin-Filterröhrchen filtriert, und der Niederschlag von Kupferoxydul nach dem Auswaschen mit heissem Wasser im Wasserstoffstrome zu metallischem Kupfer reduziert und gewogen. Die erhaltene Kupfermenge wurde nach der Tabelle von Allihn auf Glycose umgerechnet.

Angewandt: 25 ccm = 2,5 gr Jute = 2,2255 gr Trockens.

Erhalten:

I	II
0,2326 gr Cu	0,2322 gr Cu
0,1199 gr Glycose	0,1197 gr Glycose
5,39 % Glycose	5,38 % Glycose

Mittel: 5,38% Glycose (auf Jute-Trockens. berechnet.)

Beim Vergleich der bei der Furfuroldestillation gefundenen Zahl mit der bei der Glycosenbestimmung gefundenen, fällt die grosse Differenz auf. Die für Pentosan gefundene Zahl 8,725 %, entsprechend 9,91 % Pentose, steht der für Glycose gefundenen 5,38 % gegenüber.

[1]) Vorheriges Neutralisieren der kleinen hier vorhandenen Menge Schwefelsäure (0,25 gr) habe ich unterlassen. Vielleicht wäre Neutralisation besser gewesen, doch ist jedenfalls ein etwa verursachter Fehler nicht gross.
s. Jovitschitsch, Ber. d. d. ch G. 30, S. 2431.

Da die Pentosen annähernd dasselbe Reduktionsvermögen haben wie die Glycose, so dürfte die gefundene Zahl annähernd für die in der Flüssigkeit enthaltene Menge Pentosen stimmen. Die Differenz erkläre ich mir daher, dass die Umwandlung von Pentosan in Pentose noch nicht vollständig vor sich gegangen ist, und ersteres noch als solches in der Lösung vorhanden ist und auf die Fehling'sche Lösung nicht einwirkt.

c. Um weiter festzustellen, wieviel Pentosan bei der Aufschliessung mit Schwefelsäure in der Jutefaser zurückgeblieben sei, wurde der Pressrückstand wiederholt mit Wasser nachgewaschen, bis das Waschwasser nur noch geringe Reaktion auf Pentosen gab, und getrocknet. Das Gewicht des lufttrocknen Rückstandes betrug 327 gr und der Feuchtigkeitsgehalt 4.36 %. Natürlich ist die Gewichtsangabe nicht absolut genau, da beim Pressen geringe Verluste nicht zu vermeiden waren, doch dürfte die angegebene Zahl annähernd den Thatsachen entsprechen.

Angew. Menge	Trockensubstanz %	Trockensubstanz gr	Phloroglucid	Furfurol gr	Furfurol %	Pentosan gr	Pentosan %	Mittel
3,9510	95,64	3,7787	0,1187	0,06522	1,72	0,12030	3,18	2,98 %
3,8801	„	3,7109	0 1021	0,0561	1,51	0,10322	2,78	

Es enthält also der Rückstand noch 2,98% Pentosan, berechnet auf Jutefaser-Rückstand (Trockensubstanz). Dieser gefundene Wert wurde mit dem in dem Jutefaser-Ausgangsmaterial vorhandenen Pentosanen verglichen.

	Lufttrockne Materie	Trockensubstanz	Pentosane	
	gr	gr	%	gr
Jutefaser	500,0	445,1	17,0	75,67
Rückstand	327,0	312.7	2,98	9,32

Die 9,32 gr Pentosan des Rückstandes machen auf 445,1 gr ursprüngliche, trockne Jute berechnet 2,09 % aus. Es sind also 2,09 % der Jute an Pentosan nicht in Lösung gegangen, sondern in der Faser verblieben.

Aus den oben angeführten Bestimmungen des Pentosangehaltes des mit verdünnter Schwefelsäure im Drucktopfe erhaltenen Auszuges hatte sich ergeben, dass 8,725 % der Jute an Pentosan sich in Lösung befunden haben, rechnet man hierzu die 2,09 % des Rückstandes, so erhält man 10,815 % der Jute an Pentosan, und man sieht, dass während der Operation des Aufschliessens im Drucktopfe von den 17 % der ursprünglichen Jutefaser 17 — 10,815 = 6,185 % — wohl hauptsächlich durch Zersetzung zu Furfurol, welches sich durch den Geruch lebhaft kund gethan hat — verloren gegangen sind.

II. Luffa.

Zur Untersuchung benutzte ich Luffa-Abfälle, welche aus einer Fabrik, die sich mit der Herstellung von Luffa-Artikeln befasst, bezogen waren.

250 gr zerschnittener Luffa wurden mit fünf Litern 1%iger Schwefelsäure drei Stunden im Autoklaven bei 125° und ca. 3 Atmosphären Überdruck erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Topf geöffnet, es zeigte sich die Luffafaser vollständig zerfallen. Die Flüssigkeit war rotbraun gefärbt und roch nach Furfurol. Ich presste

die Flüssigkeit ab und stellte 250 ccm derselben für Analysenzwecke zurück, während ich die Hauptmenge auf Xylose verarbeitete.

1. Darstellung der Xylose.

Bei der Darstellung von Xylose aus dem Luffa-Auszuge verfuhr ich genau so wie bei der Darstellung aus der Jute-Flüssigkeit. Bei den verschiedenen Operationen zur Reinigung der Sirupe schieden sich noch grössere Mengen gummiartiger Stoffe ab als bei der Jute, sodass ich schliesslich nur eine geringe Menge krystallisierenden Sirups erhielt, aus dem nur wenig reine Xylose zu gewinnen war. Die Ausbeute betrug 1,5 gr oder auf Luffa berechnet 0,63 %.

Polarisation: 1,3823 gr vorher bei gelinder Wärme getrockneter Xylose wurden mit Wasser zu 20 ccm gelöst und im 2 dm Rohr im Quarzkeilapparate von Schmidt & Haensch polarisiert. Die erste Ablesung betrug 29,1 Skalenteile (entsprechend (α) D = 72,42 °). Die Drehung liess schnell nach und blieb bei 7,2 konstant.

$$(\alpha)\,D = \frac{7{,}2 \times 0{,}344 \times 20}{1{,}3823 \times 2} = 17{,}92^{\circ}\ \text{Polaris.}$$

2. Analytische Untersuchung der Luffa, der Zersetzungsflüssigkeit und des Rückstandes auf Pentosane etc.

a. Die Luffa gab folgende Resultate:

Angw. gr	Trocken-substanz %	Trocken-substanz gr	Phloro-glucid gr	Furfurol gr	Furfurol %	Pentosan gr	Pentosan %	Mittel
1,6715	90,22	1,5080	0,3274	0,17195	11,40	0,31639	20,98	21,05 %
1,5873	„	1,4321	0,3128	0,16429	11,47	0,30229	21,11	

b. Die Bestimmung des Pentosans in dem Auszuge führte ich genau so aus wie bei dem Juteauszuge (s. S. 31). Angewandt wurden 25 ccm, welche, da 250 gr Luffa mit 5000 ccm, also den Zwanzigfachen an Flüssigkeit, erhitzt worden waren, 1,25 gr Luffa entsprechen.

Angewandte Menge	Phloroglucid	Furfurol		Pentosan		
	gr	gr	%	gr	%	Mittel
25 ccm = 1,25 gr Luffa	0,1887	0,10368	9,19	0,19077	16,92	16,97 %
= 1,1277 gr Trsbtz.	0,1899	0,10434	9,25	0,19199	17,02	

Es sind demnach von den vorhandenen 21,05 % Pentosan 16,97 % in Lösung wiedergefunden.

Ferner wurde in dem Auszuge eine Glycosen-Bestimmung genau wie im Jute-Auszuge (s. S. 32) ausgeführt.

Angewandt: 25 ccm = 1,25 gr Luffa = 1,1277 gr Trs.

Erhalten:

I	II
0,3144 gr Cu	0,3182 gr Cu
0,1644 gr Glycose	0,1665 gr Glycose
14,58 gr Glycose	14,76 % Glycose

Mittel: 14,67 % auf trockne Luffa berechnet.

Auch hier zeigt, wie beim Jute-Auszuge die Glycosen-Bestimmung eine niedrigere Zahl als die Furfuroldestillation.

c. Dann wurde der Pressrückstand auf den Pentosangehalt geprüft. Zu diesem Zwecke wurde er wie der Jute-Rückstand gewaschen und getrocknet. Der lufttrockne Rückstand betrug 147 gr, besass 4,05 % Feuchtigkeit und gab nach der Phloroglucin-Salzsäure-Absatzmethode deutliche Pentosenreaktion, es waren

also noch Pentosane darin enthalten. Die Furfuroldestillation bereitete viele Schwierigkeiten durch fortwährendes heftiges Stossen des Kolbeninhalts. Zusatz von Bimsteinstückchen erwies sich als nutzlos, erst nach Zusatz einiger Stückchen gekörnten Bleies verlief (wohl durch die Entwicklung minimaler Wasserstoffmengen) die Destillation glatt und ruhig. Das Resultat war folgendes:

Angewdt.	Trockensubstanz		Phloroglucid	Furfurol		Pentosan		
	%	gr		gr	%	gr	%	Mittel
2,9885	95,95	2,8675	0,1436	0,07721	2,69	0,14207	4,95	4,98 %
2,9890	„	2,8679	0,1442	0,07923	2,76	0,14378	5,01	

Der Pressrückstand enthält demnach noch 4,98 % Pentosan. Diese Zahl muss auf Luffa-Ausgangsmaterial umgerechnet werden.

	Lufttrocknes Material	Trockensubstanz	Pentosan	
	gr	gr	%	gr
Luffa	250,0	225,55	21,05	47,48
Rückstand	147,0	141,05	4,98	7,02

Die 7,02 gr Pentosan des Pressrückstandes machen auf 225,55 gr ursprüngliche, trockne Luffa berechnet 3,11 % aus, welche im Rückstande geblieben sind. Da in der trocknen, ursprünglichen Luffa 21,05 % Pentosan enthalten war, 16,97 % in Lösung gefunden, und 3,11 % der Luffa noch im Rückstande enthalten waren, so ergiebt sich 21,05 minus (16,97 + 3,11) = 0,97 % Verlust an Pentosan, also ein viel geringerer Verlust, als beim Behandeln der Jute mit verdünnter Schwefelsäure im Drucktopfe entstanden war; woran dies liegt, ist einstweilen nicht zu sagen.

Zur Übersicht über das Verhalten der Pentosane beim Aufschliessen unter Druck mit 1 %iger Schwefelsäure diene folgende kleine Tabelle.

Ausgangsmaterial	Pentosangehalt des Materials	Pentosangehalt des Auszuges	Pentosangehalt des Rückstandes	Differenz
Jute	17 %	8,725 %	2,09 %	— 6,185 %
Luffa	21,05 %	16,97 %	3,11 %	— 0,97 %

B. Verhalten von Jutefaser und Biertrebern beim Aufschliessen mit Schwefelsäure ohne Druck.

Um das Verhalten der Pentosane beim Aufschliessen mit stärkerer, nahe dreiprozentiger Schwefelsäure durch längeres Kochen bei gewöhnlichem Druck zu prüfen, machte ich Versuche mit Jutefaser und mit Biertrebern, welch letztere nach Tollens und Glaubitz[1] sehr reich an Pentosanen sind, denn T. u. G. fanden in selbstbereiteten Biertrebern 29,43 % Pentosan, und aus welchen Stone und Tollens[2] Arabinose und Xylose in krystallisiertem Zustande hergestellt haben.

I. Jute.

Es wurden 50 gr zerschnittener Jutefaser mit 500 ccm verdünnter Schwefelsäure, welche 16 gr konzentrierte Säure enthielt, also etwas über 3 %ig war, vier Stunden lang im Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Das Gewicht des Kolbens mit Inhalt wurde vorher genau festgestellt, um nachher etwa verdampftes

[1]) Journ. f. Landwirthsch. 1897.
[2]) Ann. Chem. 249, S. 241.

Wasser zu ergänzen. Die nach Furfurol riechende, gelbliche Flüssigkeit wurde möglichst vollständig abgesogen und filtriert. 10 ccm. dieser Flüssigkeit entsprechen 1 gr. lufttrockner Jute.

Je 20 ccm. dieses Auszuges wurden mit kohlensaurem Kalk neutralisiert und zum Entfernen des freien Furfurols auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Die Rückstände wurden ohne Verlust mit je 100 ccm. Salzsäure (1,06 spec. Gew.) in die Destillationskolben gespült und der Destillation unterworfen. Resultat:

Angewandt	Phloroglucid	Furfurol		Pentosan		Pentose-	Mittel	
		gr	%*	gr	%*	%*	% Pentosan*	% Pentose*
20 ccm = 2 gr Jute	0,2190	0,11909	5,95	0,21913	10,96	12,45	11,01	12,51
,,	0,2242	0,12033	6,02	0,22141	11,07	12,58		

*) auf lufttrockne Jute berechnet.

Um ferner das Verhalten des Auszuges gegen Fehling'sche Lösung zu prüfen, neutralisierte ich 25 ccm. der Flüssigkeit = 2,5 gr. Jute mit kohlensaurem Natrium. Die neutrale Flüssigkeit wurde auf 200 ccm. aufgefüllt und von dieser Lösung je 40 ccm. = 0,5 gr. Jute nach Allihn mit Fehling'scher Lösung gekocht.

Angewandt: 40 ccm. = 0,5 gr. Jute.

Erhalten:	I	II
	0,0998 gr. Cu	0,0994 gr. Cu
	50,8 milligr. Glycose	50,6 milligr. Glycose
	10,16% Glycose	10,12% Glycose.

Mittel: 10,14% Glycose.

Der auch schon in den vorigen Abschnitte gefundene Unterschied der Pentosan- resp. Pentosenbestimmung mittelst Furfuroldestillation und der Glycosenbestimmung nach Allihn trat auch hier wieder

hervor, denn es sind gefunden 12,51 % Pentose und 10,14 % Glycose. Um zu entscheiden, ob hier vielleicht Pentosane, welche nicht in Pentosen umgewandelt sind und folglich nicht auf Fehling'sche Lösung wirken, in der Lösung vorliegen, invertierte ich nach dem üblichen von Sachsse angegebenen Verfahren den Auszug, um die eventuell noch vorhandenen Pentosane durch Hydrolyse in Pentosen überzuführen.

Es wurden 25 ccm. des ursprünglichen Auszuges = 2,5 gr. Jute, enthaltend 0,8 gr. Schwefelsäure, mit 1,5 gr. kohlensaurem Barium versetzt, um die freie Schwefelsäure zu beseitigen, mit 100 ccm. Wasser versetzt und nach Zusatz von 10 ccm. Salzsäure (1,125 spec. Gew.) drei Stunden lang im Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Die etwas dunkler gewordene, schwach nach Furfurol riechende Flüssigkeit wurde mit kohlensaurem Natrium neutralisiert und auf 200 ccm. aufgefüllt. 40 ccm. dieser Lösung = 0,5 Jute wurden nach Allihn mit Kupferlösung behandelt.

Angewandt: 40 ccm. = 0,5 gr. Jute.

Erhalten:	I	II
	0,1072 gr Cu	0,1072 gr. Cu
	54,6 milligr. Glycose	54,6milligr.Glycose
	10,92 % Glycose	10,92 % Glycose

Mittel: 10,92 % Glycose.

Es war also in der That, da oben in dem nicht invertierten Auszuge 10,14 % der Jute an Glycosen gefunden war, nach der Inversion eine, wenn auch geringe, so doch merkbare Vermehrung des Reduktionsvermögens eingetreten, woraus ich glaube schliessen zu dürfen, dass noch etwas Pentosan als solches in dem ursprünglichen Auszuge vorhanden war.

Ferner ergiebt sich, dass durch Aufschliessen bei 100° mit etwas über 3%iger Schwefelsäure viel mehr Glycosen erhalten werden, als durch Aufschliessen mit 1%iger Schwefelsäure im Autoklaven bei 125°, denn der auf Seite 28 beschriebene Auszug enthielt nur 5,38% der Jute an Glycose.

II. Biertreber.

Es wurden 50 gr. käufliche, lufttrockne Biertreber mit 500 ccm. Flüssigkeit, d. h. etwas über 3%iger Schwefelsäure, vier Stunden im Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt; es wurde also genau so wie bei der Jute verfahren. Überhaupt führte ich mit den Biertrebern genau dieselben Operationen aus wie mit der Jute, und auch die Analysen wurden ganz analog durchgeführt, so dass ich auf das bei der Jute Gesagte verweisen kann.

Die Pentosan-Bestimmung im Auszuge mittels der Furfuroldestillation gab folgende Resultate:

Angewandt	Phloroglucid	Furfurol		Pentosan		Pentose	Mittel	
		gr	%	gr	%	%	% Pentosen	% Pentose
10 ccm = 1 gr Treber	0,2750	0,14597	14,60	0,26858	26,86	30,52	26,90	30,57
„	0,2760	0,14649	14,65	0,26954	26,95	30,62		

Glycose-Bestimmung nach Allihn;

α. Vor der Inversion:

Angewandt: 40 ccm. = 0,5 gr. Treber.

Erhalten:	I	II
	0,2778 gr. Cu	0,2818 gr. Cu
	144,3 milligr. Glycose	146,5 milligr. Glycose
	28,86% Glycose	29,30% Glycose

Mittel: 29,08% Glycose.

β. Nach der Inversion:

Angewandt: 40 ccm. = 0,5 gr. Treber.

Erhalten:	I	II
	0,2834 gr. Cu	0,2838 gr. Cu
	147,4 milligr. Glycose	147,6 milligr. Glycose
	29,48% Glycose	29,52% Glycose

Mittel: 29,50% Glycose.

Auch hier war das Reduktionsvermögen nach der Inversion um ein Geringes stärker geworden; ich wandte daher bei den folgenden Glycosen-Bestimmungen immer nur die invertierten Flüssigkeiten an.

Auffallend ist ferner das ziemlich gleiche Resultat bei der Furfurol-Bestimmung und der Glycosen-Bestimmung z. B.:

	Pentose s. S. 39 u. 41	Glycose s. S. 40 u. 42
Juteauszug	12,51%	10,92%
Treberauszug	30,57%	29,50%

C. Über Holzgummi aus Jute.

Aus den Pentosan haltenden Pflanzenstoffen kann man auf zweierlei Weisen die Pentosen (Arabinose und Xylose) herstellen, nämlich entweder durch direkte Hydrolyse der Pflanzenstoffe selbst, welche man vorher möglichst von Verunreinigungen befreit hat, oder aber durch vorheriges Extrahieren und annähernde Reindarstellung der Pentosane, welche man darauf der Hydrolyse unterwirft.

Die erstere Methode ist zur Herstellung von Xylose aus Stroh und von Arabinose aus Kirsch-

gummi in Gebrauch und sie ist von Wheeler und Tollens[1] zur Herstellung von Xylose aus Jute benutzt worden, die zweite dient dagegen zur Herstellung aus Holz, denn man stellt aus Holz durch Extraktion mit 5%iger Natronlauge und Fällen des Auszuges mit Salzsäure und Alkohol das Holzgummi her, welches man darauf der Hydrolyse unterwirft.

Früher ist als hydrolisierende Säure stets Schwefelsäure angewandt worden; Councler[2] hat dagegen eine Methode mit Salzsäure angegeben, nach der er reichliche Menge Pentose aus Holzgummi erhalten hat, und dieses liess vermuten, dass die Salzsäure besser als die Schwefelsäure wirken möchte. Ich suchte dieses mit dem aus Jute mit 5%iger Natronlauge herstellbaren Gummi zu prüfen.

400 gr. zerschnittene Jutefaser wurden mit 3200 ccm Wasser, in dem 160 gr. Natriumhydroxyd gelöst waren, übergossen und $2^1/_2$ Tage unter öfterem Umrühren digeriert. Nach dieser Zeit wurde unter möglichster Vermeidung eines Verlustes abgepresst. Ich erhielt 2700 ccm. Flüssigkeit, welche, da ein Teil Jute mit acht Teilen Natronlauge angesetzt war, 337 gr. Jute entsprach.

Dieser Auszug wurde nach mehrtägigem Absetzen filtriert, und das Filtrat mit dem gleichen Volum Alkohol von 96% versetzt. Es schieden sich sofort weisse Flocken ab, welche sich nach zweitägigem Stehen gut abgesetzt hatten. Die überstehende Flüssigkeit gab mit Alkohol keine Fällung mehr. Der Nieder-

[1]) Ann. Chem. 254 S. 304.
[2]) Chemiker-Zeitung 1892 p. 1719.

schlag wurde abgesogen, dann in einem Becherglase mit 85%igem Alkohol und soviel konzentrierter Salzsäure zerrührt, dass säuerliche Reaktion eintrat und das von Gummi gebundene Natron gesättigt war. Der Alkohol wurde nach einiger Zeit abgegossen und durch neuen ersetzt, und dieses wurde so lange wiederholt, bis die Waschflüssigkeit nur noch geringe Chlorreaktion gab. Dann wurde das Gummi auf einen Filter gesammelt, zuerst mit 96%igem Alkohol und dann mit Äther nachgewaschen. Das so gereinigte Gummi zeigte eine grauweisse Farbe. Schliesslich wurde es über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, wonach es ein staubig voluminöses, fast weisses Pulver darstellte. Das Gewicht betrug 15,5 gr. Dieses entspricht auf Jute berechnet 4,59%. Wheeler und Tollens hatten nur 1,73% Gummi erhalten.

Um das optische Drehungsvermögen dieses Gummis zu bestimmen, suchte ich einen Teil in Lösung zu bringen. Da die Lösung in Wasser selbst beim Erwärmen nicht gelang, setzte ich einige Tropfen verdünnte Natronlauge zu, worauf es sich zu einer gelblichen, opalisierenden Flüssigkeit löste. Leider liess die opalisierende Trübung auch nach öfterem Filtrieren und mehrtägigem Stehen nicht nach, sodass es mir nur im kurzen 50 mm-Rohre möglich war, eine einigermassen sichere Ablesung zu machen. Die Ablesung geschah im Schmidt & Haensch'schen Quarzkeilapparate. Es waren 0,5077 gr gelöst und mit Wasser auf 20 ccm aufgefüllt. Die Ablesung ergab 1,6 Skalenteile nach links.

$$(\alpha)\,D = \frac{1{,}6 \times 0{,}344 \times 20}{0{,}5077 \times 0{,}5} = -\,11{,}01^{\,0}\ \text{Polaris.}$$

Die Linksdrehung ist also viel geringer als die für das Xylan aus Buchenholz gefundene (— 70 °).

Inversion des Gummis.

Zur Inversion des Gummis wandte ich, wie oben schon angegeben, verdünnte Salzsäure an.

Nach Councler's Vorschrift wurden 13 g Gummi mit 650 ccm Wasser und 65,5 ccm Salzsäure (1,19 spez. Gew.) $2^1/_2$ Stunden im Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Nach dem Erkalten wurde von dem geringen schwärzlichen Niederschlage abfiltriert. Die gelbliche, nach Furfurol riechende Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade mit der berechneten Menge (93,0 gr) Bleicarbonat neutralisiert, vom Chlorblei abfiltriert und möglichst schnell unter Anwendung eines Rührwerkes eingedampft, bis sich Chlorblei krystallinisch abzuscheiden begann. Nach dem Erkalten wurde wieder filtriert und der Rückstand mit wenig kaltem Wasser nachgewaschen. Das Filtrat wurde mit ungefähr dem doppelten Volumen Alkohol (96 %) versetzt, wobei reichliche Ausscheidung von Chlorblei und gummiartigen Substanzen erfolgte. Nach mehrstündigem Stehen wurde die etwas opalisierende Flüssigkeit abfiltriert, der Rückstand mit 96 %igem Alkohol ausgekocht, dies filtrierte Liquidium mit dem Hauptfiltrat vereinigt und zusammen zum Sirup eingedampft. Der Sirup wurde mit einer Spur Xylose geimpft, worauf er schon nach eintägigem Stehen starke Krystallisation zeigte. Da der Sirup noch recht unrein erschien, löste ich ihn in wenig verdünntem Alkohol und versetzte mit absolutem Alkohol

und etwas Äther, worauf sich noch eine reichliche Menge Gummi ausschied. Auch der aus diesem Filtrate erhaltene Sirup zeigte noch recht dunkle Färbung, weshalb ich dieselbe Operation wiederholte. Es schieden sich abermals reichlich gummiartige Stoffe ab. Den aus dem jetzt erhaltenen Sirup gewonnenen Krystallbrei krystallisierte ich aus heissem Alkohol und schliesslich aus verdünntem unter Anwendung von Kohle um. Erhalten wurden 3,5 gr reine Xylose. Da 13 gr Gummi angewandt waren, betrug die Ausbeute 26,92 % auf Gummi berechnet oder auf Jute berechnet 1,24 % der Jute an Xylose.

Polarisation: 1,9926 gr wurden in Wasser zu 20 ccm gelöst, schnell filtriert und sofort in einem 2 dm-Rohre polarisiert.

Erste Ablesung: 39,5 Skalenteile.

$$(\alpha)D = \frac{39{,}5 \times 0{,}344 \times 20}{1{,}9926 \times 2} = 68{,}19^{\circ} \text{ Polar.}$$

Bleibende Drehung: 11,1 Skalenteile.

$$(\alpha)D = \frac{11{,}1 \times 0{,}344 \times 20}{1{,}9926 \times 2} = 19{,}16^{\circ} \text{ Polaris.}$$

Das Präparat zeigte also die Drehung der Xylose und die für Xylose charakteristische starke Multirotation.

Ich habe somit auf diese Weise Xylose erhalten, aber nicht viel mehr, als bei direkter Bereitung durch Kochen von Jute mit verdünnter Schwefelsäure von Wheeler und Tollens (0,7 %) früher, bei gewöhnlichem Druck, und von mir (0,95 %), im Autoklaven unter Überdruck, erhalten worden ist.

IV.

Gährversuche mit Auszügen von Jute und von Biertrebern. Verhalten der Pentosane und Pentosen gegen Hefe.

I. Einleitung.

Um zu prüfen, ob die als Pentosane angesprochenen Substanzen wirklich solche sind und ob die in den obengenannten invertierten Auszügen vorhandenen als Glycosen aufgeführten, reduzierenden Stoffe wirklich zu den Pentosen gehören, stellte ich mit den Auszügen Gährversuche an. Es brauchen nämlich nach Cross und Bevan die bei der Salzsäuredestillation Furfurol gebenden Stoffe nicht nur Pentosen zu sein, da auch andere Stoffe hierbei Furfurol liefern können, und es möge hier nur an die Glycuronsäure, welche nach de Chalmot, Mann und Tollens Furfurol liefert, und an die von Krüger und Tollens studierten aus Stärke durch Oxydation erhaltenen Stoffe erinnert werden.

Infolge dieser Betrachtungen nennen Cross und Bevan die Furfurol gebenden Stoffe nicht, wie oben geschehen, Pentosane und Pentosen, sondern allgemein „Furfuroïde".

In der neuesten Zeit[1] haben nun Cross und Bevan angegeben, dass ein Teil der Furfuroïde beim Gähren mit Bierhefe verschwindet, und es ist dieses auffällig, weil von den Pentosen die Gährfähigkeit mit

[1]) Journal of the federated Institutes of Brewing 1897. Vol. III. No. 1. s. a. v. Feilitzen und Tollens, Journal f. Landw. 1898. S. 28. Anm.

Hefe, d. h. die Fähigkeit, mit Hefe Alkohol zu liefern, von Stone und Tollens für Arabinose[1] und von Koch sowie von Stone[2] für Xylose in Abrede gestellt wird. Es war somit interessant, die durch Aufschliessen von Jute und von Biertrebern mit verdünnter Schwefelsäure erhaltenen Flüssigkeiten der Einwirkung von Hefe zu unterwerfen.

II. Gährversuch I (Lagerbierhefe).

260 ccm des obigen (s. S. 38) ohne Druck mit ca. 3 %iger Schwefelsäure hergestellten Jute-Auszuges, entsprechend 26 gr Jute, wurden mit kohlensaurem Kalk neutralisiert und mit Bierhefe versetzt. Die Bierhefe, welche ich aus der hiesigen städtischen Lagerbierbrauerei bezogen hatte, reinigte ich vorher durch mehrmaliges Dekantieren mit Wasser und Aufstreichen auf Thon. Ungefähr 3 gr des so gereinigten Hefeteiges wurden dem Auszuge zugesetzt. Ferner bereitete ich durch Abkochen von Hefe Hefewasser, welches ich als „Hefenahrung" zusetzte. Das Gemisch liess ich im Brutschranke bei 26—27 ° fünf Tage lang stehen. Es trat nur sehr schwache, kaum sichtbare Kohlensäureentwicklung ein.

Auf dieselbe Weise behandelte ich den Treberauszug (s. S. 41), welcher ebenso hergestellt war. 185 ccm entsprechend 18,5 g Treber, wurden neutralisiert und ebenfalls fünf Tage im Brutschranke der Einwirkung der Hefe unter Zusatz von Hefewasser überlassen. Es

[1]) Ann. Chem. 249. S. 267.
[2]) Ber. d. d. ch. Ges. 23. S. 3795.

trat auch hier nur sehr schwache Kohlensäure-Entwicklung ein.

A. Alkoholbestimmung:

Nach der Beendigung resp. Unterbrechung der Gährung galt es zuerst, festzustellen, ob und wie viel Alkohol entstanden sei. Ich unterwarf daher die Flüssigkeit der Destillation. Dieselbe wurde direkt aus den Gährkolben ausgeführt unter Zuhilfenahme eines Destillieraufsatzes, welcher aus einem 33 cm hohen Glasrohre bestand, in welches drei je 4,5 cm weite Kugelerweiterungen geblasen waren. Die Destillation geschah aus einem Glycerinbade, um ein Anbrennen des Kolbeninhalts zu verhindern. Es wurden zuerst je 100 ccm abdestilliert und von diesen wieder je 50 ccm, um möglichst konzentrierten Alkohol zu bekommen und die Fehlerquellen, welche beim Messen schwach alkoholischer Flüssigkeiten sich zeigen, zu vermindern.

Das specifische Gewicht der erhaltenen Destillate stellte ich mittels des Sprengel-Landolt'schen Pyknometers bei 15,5° fest. Zur Berechnung des Alkoholgehaltes aus dem specifischen Gewichte benutzte ich die Tafeln von Otto Hehner.[1]

α. Jute.

Angewandt: 260 ccm Flüssigkeit = 26 gr Jute.

Erhalten: 50 ccm Destillat von 0,99924 spez. Gew. = 0,40 Gew.% oder 0,50 Vol.% absol. Alkohol.

Es waren also in den 50 ccm à 0,50 Vol.% 0,25 ccm oder (das spez. Gewicht des absoluten Alkohols zu 0,794 angenommen) 0,1985 gr absoluter Alkohol. Da

[1]) Zeitschr. f. anal. Ch. 1880 S. 486.

50 gr Jute mit 500 ccm Flüssigkeit angesetzt und davon 260 ccm = 26 gr Jute zum Gähren gebracht waren, so war aus 26 gr Jute 0,1985 gr oder 0,76 % der Jute an absolutem Alkohol erhalten worden.

β. Treber.

Angewandt: 185 ccm Flüssigkeit = 18,5 gr Treber.

Erhalten: 50 ccm Destillat von 0,99792 spez. Gew. = 1,11 Gew.% oder 1,40 Vol.% absol. Alkohol.

50 ccm Alkohol von 1,40 Vol.% enthalten 0,7 ccm absoluten Alkohol oder 0,5558 gr. Da 185 ccm Flüssigkeit, welche 18,5 gr Treber entsprechen, zur Gährung angesetzt waren, so waren aus den 18,5 gr Trebern 0,5558 gr oder 3,004 % der Treber an absolutem Alkohol erhalten.

Die Treber haben also, wenn auch nicht viel, doch erheblich mehr Alkohol als die Jute geliefert.

B. Bestimmung des Pentosangehaltes und der Reduktionskraft der vergohrenen, von Alkohol befreiten Flüssigkeiten.

Die von Alkohol befreiten, vergohrenen Flüssigkeiten wurden filtriert und der Rückstand mit Wasser nachgewaschen. Diese Operation bereitete viel Schwierigkeiten und ging nur unter Anwendung einer starken Saugpumpe von statten. Es resultierten etwas trübe, dicke Flüssigkeiten. Diese wurden folgendermassen invertiert:

a. Die Jute-Flüssigkeit, entsprechend 26 gr Jute, wurde auf 400 ccm aufgefüllt und mit 40 ccm Salzsäure (1,125 spec. Gew.) drei Stunden im Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Es wurde eine Flüssig-

keit erhalten, welche nach dem Neutralisieren mit Natriumcarbonat und Ansäuern mit einem Tropfen Essigsäure leicht filtrierbar war und eine dunklere Färbung zeigte. Es wurde diese, 26 gr Jute entsprechende Flüssigkeit zu 520 ccm aufgefüllt, so dass 20 ccm 1 gr Jute entsprachen.

b. Die Treber-Flüssigkeit von 18,5 gr Trebern wurde auf 300 ccm aufgefüllt und mit 30 ccm Salzsäure (1,125 spez. Gew.) invertiert. Auch hier war die Flüssigkeit leichter filtrierbar und dunkler geworden. Der vergohrene und invertierte Treberauszug wurde dann auf 370 ccm aufgefüllt, so dass 20 ccm = 1 gr Treber waren.

Es kam jetzt darauf an, in diesen Flüssigkeiten den Pentosan- resp. Glycosengehalt festzustellen, um zu vergleichen, wie sich diese gegen die Hefe verhalten hatten. Ich führte zu diesem Zwecke wiederum wie vor der Gährung Furfuroldestillation und Reductions-Bestimmungen nach Allihn aus, welche selbstverständlich nicht Dextrose sondern die nach der Gährung noch vorhandenen Pentosen betreffen.

a. Jute-Auszug (vergohren).

1. Furfuroldestillation.

40 ccm des Auszuges (vergohren und invertiert) wurden mit 18,51 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt, mit Salzsäure (1,06 spez. Gew.) zu 100 ccm aufgefüllt und der Destillation unterworfen.

Angewandt	Phloroglucid	Furfurol		Pentosan		% Pentose*	Mittel	
		gr	%*	gr	%*		% Pentosan*	% Pentose*
40 ccm = 2 gr Jute	0,0578	0,03176	1,59	0,05844	2,92	3,32	2,89	3.29
„	0,0568	0,03121	1,56	0,05743	2,87	3,26		

*) auf Jute berechnet.

2. Glycosenbestimmung:

Es wurden 20 ccm mit je 30 ccm der Fehling'schen Lösungen gekocht wie üblich.

Angewandt: 20 ccm = 1 gr Jute.

Erhalten:

I	II
0,0352 gr Cu	0,0344 gr Cu
18,6 milligr. Glycose	18,2 milligr. Glycose
1,86 % Glycose	1,82 % Glycose

Mittel: 1,84 % Glycose (d. h. Pentose).

b. Treber-Auszug (vergohren).

1. Furfuroldestillation.

Je 20 ccm des Auszuges wurden mit 9,25 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt, mit Salzsäure (1,06 spez. Gew.) zu 100 ccm aufgefüllt und der Destillation unterworfen.

Angewandt	Phloroglucid	Furfurol*		Pentosan*		Pentose*	Mittel*	
		gr	%	gr	%	%	% Pentosan	% Pentose
20 ccm — 1 gr Treber	0,0510	0,02802	2,802	0,05156	5,16	5,86	5,10	5,80
„	0,0500	0,02747	2,75	0,05054	5,05	5,74		

*) auf Treber berechnet.

2. Glycosenbestimmung.

Angewandt: 20 ccm = 1 gr Treber.

Erhalten:

I	II
0,1015 gr Cu	0,1015 gr Cu
51,65 milligr. Glycose	51,65 milligr. Glycose
5,165 % Glycose	5,165 % Glycose

Mittel: 5,165% Glycose (d. h. Pentose).

Der Übersicht wegen führe ich die vor und nach der Gährung gefundenen Resultate hier noch einmal nebeneinander an:

	Vor der Gährung		Nach der Gährung	
	Pentose	Glycose (Allihn)	Pentose (Furfuroldest.)	(Reduction)
Jute-Auszug	12,51 %	10,92 %	3,29 %	1,84 %
Treber-Auszug	30,57 %	29,50 %	5,80 %	5,165 %

Aus vorstehenden Zahlen geht hervor, dass der vor der Gährung vorhandene Pentosan- resp. Pentosengehalt sehr bedeutend zurückgegangen ist, obgleich nur sehr wenig Alkohol entstanden ist. Es liegt deshalb die Annahme sehr nahe, dass entweder die als Pentosane angesprochenen Körper nicht solche sind, sondern andere bisher unbekannte, welche der Einwirkung der Hefe nicht widerstehen; oder aber die Hefe hat Zersetzungen der Pentosen hervorgerufen, bei welchen kein Alkohol entstanden ist (s. unten die Bildung von Säuren).

III. Gährversuch II (Lagerbierhefe).

Ein zweiter, ebenso ausgeführter Versuch mit neu hergestellten Auszügen von Jute und Biertrebern ergab Resultate, welche denen des ersten vollkommen analog sind, und deren Einzelzahlen deshalb fortbleiben mögen, indem ich mich begnüge, die entsprechende Übersicht zu geben. (Wenn Jemand die genauen Einzelzahlen wünschen sollte, ersuche ich ihn, sich an mich zu wenden.)

In der folgenden kleinen Tabelle finden sich die auf Jute und Treber berechneten Zahlen für Pentosen

und Glycosen vor und nach der Gährung, sowie für den erhaltenen Alkohol.

	Vor der Gährung		Nach der Gährung		
	Glycosen % (n-Allihn)	Pentosen %	Glycosen %	Pentosen %	% Alkohol auf Jute resp. Treber ber.
Jute-Auszug	10,61	12,51	2,93	2,86	1,87
Treber-Auszug	29,80	30,57	11,20	11,46	3,51

Es bestätigt dieser Versuch den ersten, denn es sind sowohl die Reduktionskraft als auch der Pentosengehalt sehr bedeutend während der Gährung zurückgegangen, — um ca. 7 % bei der Jute und um ca. 18 % bei den Trebern — und die erhaltene Quantität Alkohol steht gar nicht im Verhältnis zu diesen Zahlen. Es müssen also ausser dem Alkohol andere Stoffe bei der Gährung entstanden sein, und es fragt sich, was aus den Pentosen geworden ist.

Untersuchung der gegohrenen Flüssigkeiten auf Säuren.

a. Jute-Auszug.

Es war mir die stark saure Reaktion der gegohrenen Flüssigkeiten aufgefallen, ebenso, dass in der von Alkohol befreiten Flüssigkeit Jod mit Alkali beim Erhitzen Abscheidung von Jodoform gab. Es war also möglich, dass sich Milchsäure gebildet hätte. Um dieses nachzuweisen, dampfte ich 200 ccm der Jute-Gährflüssigkeit, nachdem sie mit Natriumcarbonat neutralisiert war, auf dem Wasserbade zum Sirup ein. Beim Ansäuern des Rückstandes mit verdünnter Schwefelsäure (1 + 1) trat ein stechender Geruch auf, welcher unter Anderem auch an Essigsäure erinnerte.

Um die Säuren zu isolieren, extrahierte ich den Sirup mit Äther durch wiederholtes inniges Vermischen im Mörser und Abgiessen. Die gesammelten Ätherauszüge wurden nach dem Filtrieren durch ein trocknes Filter, bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. Es blieb eine kleine Menge sirupartiger Flüssigkeit zurück, welche stechend roch und stark sauer reagierte.

Um die flüchtigen von den nichtflüchtigen Sirupen zu trennen, verdünnte ich den Ätherrückstand mit wenig Wasser, unterwarf diese Flüssigkeit der Destillation im Wasserdampfstrom und destillierte ca. 60 ccm über. Das sauer reagierende Destillat wurde mit Natriumcarbonat neutralisiert zur Trockne verdampft, und es hinterliess eine kleine Menge weisses Salz. Mit diesem stellte ich Reaktionen auf Ameisensäure und Essigsäure an. Während die auf Ameisensäure negativ verlief, bekam ich beim trocknen Erhitzen einer Probe mit arseniger Säure Kakodyldämpfe und beim Übergiessen einer Probe mit Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure deutlichen Geruch nach Essigäther. Es war also unter anderen flüchtigen Substanzen Essigsäure gebildet worden.

Den Rückstand vom Abdestillieren der flüchtigen Säuren spülte ich in ein Becherglas und erhitzte zum Sieden. Der siedenden Flüssigkeit fügte ich allmählich wenig Zinkoxyd zu, bis ein geringer Überschuss vorhanden war. Das zur Krystallhaut eingedampfte Filtrat schied ein Salz aus vom Aussehen des milchsauren Zinks, welches mit Jod und Natron in der Wärme Jodoform und beim Erhitzen auf Platinblech Zinkoxyd

unter Verkohlung lieferte, also ein organisches Zinksalz von den Eigenschaften des milchsauren Zinks war.

b. Treber-Auszug.

Mit dem Treberauszuge verfuhr ich ähnlich. Um jedoch Verlust an flüchtigen Säuren möglichst zu vermeiden, setzte ich dem Äther, welcher die organischen Säuren enthielt, vor dem Verdunsten Wasser zu. Dann wurde der Äther bei gelinder Temperatur abdestilliert. Nachdem der Äther übergegangen war, wechselte ich die Vorlage und destillierte weiter im Wasserdampfstrom. Das Destillat gab dieselben Reaktionen wie beim Jute-Auszuge, es war also auch hier Essigsäure gebildet.

Der Rückstand vom Abdestillieren der flüchtigen Säuren lieferte hier eine genügende Menge Zinksalz, um eine Analyse desselben ausführen zu können.

	I	II
Angewandt:	0,1946 gr	0,1229 gr
Verlust beim Trocknen:		
	0,0355 gr	0,0224 gr
	= 18,24 % H_2O	= 18,23 % H_2O
Zinkoxyd:	0,0534 gr	0,0333 gr
	= 22,02 % Zn	= 21,74 % Zn.
Mittel:	18,23 % H_2O;	21,88 % Zn
Berechnet:	18,18 % H_2O;	21,89 % Zn.

Es ist hiermit bewiesen, dass Milchsäure bei der Gährung entstanden ist.

Es sind also bei dem Einwirken von frischer, roher Lagerbierhefe auf die stark pentosan- resp. pentosehaltigen Flüssigkeiten unter anderen nicht näher nach-

zuweisenden Substanzen Alkohol, Essigsäure und Milchsäure entstanden, während der Gehalt an Pentosen stark zurückgegangen ist.

IV. Gährversuch III (reingezüchtete Hefe).

Da bei den oben beschriebenen Gährversuchen gewöhnliche Bierhefe verwandt worden ist, so lag die Möglichkeit nahe, dass die Zersetzungsprodukte, Milchsäure und Essigsäure, nicht durch die Hefe selbst, sondern durch die Thätigkeit von begleitenden Bacillen, Pilzen etc. entstanden seien. Es mussten daher auch Versuche angestellt werden, bei denen man vor der Thätigkeit der letzteren sicher sein konnte, und dieses war nur möglich durch Arbeiten mit reinkultivierter Hefe und mit sterilen Flüssigkeiten.

Durch die Liebenswürdigkeit von Herrn Professor Dr. Berthold, Direktor des pflanzenphysiologischen Instituts, dem ich für die Anleitung und Unterstützung zu grossem Danke verpflichtet bin, war es mir möglich, in diesem Institute Reinkulturen von Hefe zu züchten.

Das Züchten geschah auf folgende Weise:

Ein Platindrahtöhr voll gewöhnlicher frischer Lagerbierhefe wurde mit sterilem Wasser angeschüttelt und hiervon eine kleine Menge am ausgeglühten Platindrahte in ein Reagenzrohr mit verflüssigter, steriler Bierwürzegelatine gebracht. Aus diesem wurde wieder eine kleine Menge in ein anderes gleiches Reagenzrohr gebracht. Beide Gelatinen, sowohl die konzentriertere

als die verdünntere wurden auf sterile Glasplatten ausgegossen und unter steriler Glasglocke stehen gelassen.

Neben diesen Kulturen wurden noch Strichkulturen angesetzt.

Alle Kulturen zeigten nach drei Tagen mehr oder weniger gutes Wachstum. Die reinste Platte (es waren neben Hefekulturen auch andere aufgegangen) wurde ausgesucht. Ein etwas isoliert liegendes Häufchen dieser Platte wurde unter dem Mikroskope auf Abwesenheit von Bacillen etc. geprüft, und nachdem diese festgestellt war, davon ein Pröbchen auf zwei Platten mit Bierwürzegelatine gestrichen. Auch diese Platten zeigten nach einigen Tagen gutes Wachstum, und von der besseren nahm ich das Objekt, mit dem ich die Flüssigkeiten impfte.

Zur Vergährung brachte ich wiederum Jute- und Treberauszüge, die auf dieselbe Weise wie in den anderen Versuchen dargestellt waren.

Je 250 ccm der Flüssigkeiten, entsprechend 25 gr Jute resp. Treber, wurden mit kohlensaurem Kalk neutralisiert und an zwei auf einander folgenden Tagen je 20 Minuten lang im Sterilisationsapparate durch strömenden Wasserdampf sterilisiert. Die sterilen Flüssigkeiten wurden mit den Reinkulturen, je ein Platinöhr voll, geimpft und ausserdem noch jedem Kolben je 0,5 gr Ammoniumsulfat und 0,2 gr Kaliumphosphat, welche vorher 15 Minuten lang auf 140° erhitzt waren, als Hefenahrung hinzugefügt. Die so vorbereiteten Kolben wurden acht Tage lang im Brutschranke bei 27° stehen gelassen. Es trat in beiden Flüssigkeiten kaum merkliche Kohlensäureentwicklung ein.

Zugleich wurde der nicht zum Gähren verwandte Teil des Auszuges auf den Gehalt an Furfurol gebenden Substanzen (Pentosen) und an reduzierenden (Glycosen) Stoffen untersucht. Diese Untersuchungen sind genau so ausgeführt wie bei dem ausführlich beschriebenen Gährversuche I, und es sei deshalb erlaubt, nicht die (bei mir jeder Zeit einzusehenden) Einzelzahlen, sondern gleich die Übersicht der Resultate zu bringen, welche auf die angewandten Mengen Jute und Treber berechnet sind.

	Vor der Gährung		Nach der Gährung		
	Glycosen % (n-Allihn)	Pentosen %	Glycosen %	Pentosen %	Alkohol %
Jute	9,29	11,45	7,23	9,42	nicht bestimmbar
Treber	28,84	24,19	23,07	20,26	2,27

Aus dieser Tabelle geht hervor, dass auch bei diesem Versuche mit reiner Hefe der Pentosen-Gehalt, wenn auch nicht in so grossem Massstabe wie bei der Gährung mit roher Hefe, zurückgegangen ist. Es ist also auch hier eine teilweise Zersetzung eingetreten, welche man (vorausgesetzt, dass meine Hefe wirklich rein gewesen ist) nicht auf die Thätigkeit von Bacillen und Pilzen zurückführen kann.

Untersuchung der gegohrenen Flüssigkeiten auf Säuren.

Die vergohrenen Flüssigkeiten zeigten auch wieder deutlich saure Reaktion. Um zu prüfen, welche Säuren entstanden seien, wurden 200 ccm der abgegohrenen Flüssigkeiten nach dem Neutralisieren mit Natriumcarbonat zum dicken Sirup eingedampft. Nach

dem Erkalten wurden die Rückstände mit verdünnter Schwefelsäure (1 + 1) angesäuert, wobei wieder stechender Geruch auftrat und mit Äther mit Hülfe eines Pistilles wiederholt verrieben. Es ist dies eine sehr bequeme Art der Extraktion mit Äther, welche dem Ausschütteln verdünnter Flüssigkeiten entschieden vorzuziehen ist, denn, während der mit den dünneren Flüssigkeiten geschüttelte Äther sich schwer absetzt und kaum trennen lässt, kann man den mit dem Sirup verriebenen Äther mit grösster Leichtigkeit abgiessen und durch neuen Äther ersetzen.

1. Untersuchung auf flüchtige Säuren.

Die gesammelten Ätherauszüge wurden mit Wasser versetzt, der Äther bei gelinder Wärme abdestilliert, dann die Vorlage gewechselt und im Wasserdampfstrom weiter destilliert.

a. Jute-Auszug.

Bei der Jute-Flüssigkeit mussten ungefähr 300 ccm überdestilliert werden, bis die saure Reaktion nachliess. Um im Destillate die flüchtigen Säuren quantitativ zu bestimmen, titrierte ich mit $^1/_3$ Normal-Kalilauge unter Anwendung von Rosolsäure als Indicator. Gebraucht wurden 11,2 ccm. Die gefundene Menge rechnete ich auf Essigsäure, als die Säure, welche wohl hauptsächlich vertreten war, um, ohne Rücksicht auf eventuell noch vorhandene andere Säuren. Da 3000 ccm $^1/_3$ Normal-Kalilauge 60 gr Essigsäure ($C_2H_4O_2$) entsprechen, sind 11,2 ccm = 0,224 gr Essigsäure. Da diese aus 200 ccm Flüssigkeit, welche 10 gr Jute entsprechen, stammen,

so waren nach 10 : 0,224 = 100 : x; 2,24 % der Jute an Essigsäure entstanden.

b. Treber-Auszug.

Bei der Destillation der flüchtigen Säuren der Treber-Flüssigkeit liess die saure Reaktion bald nach, so dass nur 150—200 ccm überdestilliert zu werden brauchten. Dieses Destillat wurde ebenfalls mit $^1/_3$ Normal-Kalilauge titriert. Verbraucht wurden nur 2 ccm, entsprechend 0,04 gr Essigsäure oder berechnet auf Treber 0,4 %.

Um qualitativ auch die Essigsäure nachzuweisen, wurden die titrierten Flüssigkeiten zur Trockne verdampft und mit den Rückständen Reaktionen auf Essigsäure angestellt. Beide Rückstände gaben die Kakodyl- wie die Essigätherreaktion. Ameisensäure war nicht nachzuweisen.

2. Untersuchung auf nicht flüchtige Säuren.

Die Destillationsrückstände der Ätherauszüge verarbeitete ich, wie oben beschrieben, auf Zinksalz.

a. Jute-Auszug.

Aus dem Juteauszuge erhielt ich 0,0578 gr lufttrocknes, etwas hygroskopisches weisses Salz, welches mit Jod und Natron Jodoform und auf Platinblech unter Schwärzung Zinkoxyd lieferte, sich also wie milchsaures Zink verhielt.

0,0578 gr Zn $(C_3 H_5 O_3)_2 + 3 H_2 O$ entsprechen 0,03503 gr Milchsäure oder auf Jute berechnet 0,35 %.

b. Treber-Auszug.

Aus dem Treberauszuge bekam ich 0,1600 gr weisses, etwas zerfliessliches Salz. Ein Teil des Salzes gab die oben beschriebenen Reaktionen, der Rest wurde analysiert.

Angewandt: 0,1453 gr.

Verlust beim Trocknen: 0,0301 gr = 20,74 % H_2O

ZnO: 0,0503 gr = 27,80 % Zn.

	Berechnet für $(C_3H_5O_3)_2Zn + 3H_2O$:	Gefunden:
Zn:	21,89 %	27,80 %
H_2O:	18,18 %	20,74 %

Es lag hier also kein reines milchsaures Zink vor, worauf auch eine starke Bräunung des Salzes beim Trocknen deutete, es mussten also noch andere Säuren vorhanden sein. Da aber alle diese Zahlen keine absolute Genauigkeit für sich in Anspruch nehmen können, so berechne ich trotzdem auf Milchsäure. Es würden demnach die oben gefundenen 0,16 gr Zinksalz 0,097 gr Milchsäure oder 0,97 % auf Treber berechnet entsprechen.

Zusammenstellung der Resultate:

	Verlust an Glycosen beim Gähren (Allihn)	In den gegohrenen Flüssigkeiten gefunden: Alkohol	Flüchtige Säuren (Essigsäure)	Nichtflüchtige Säuren
Jute-Auszug	2,06 %	—	2,24 %	0,35 %
Treber-Auszug	5,77 %	2,27 %	0,4 %	0,97 %

V. Gährversuch IV (reine Hefe).

Der Gährversuch mit reiner Hefe wurde wiederholt. Die Auszüge wurden wie in den andern Versuchen frisch hergestellt. Gährdauer 10 Tage bei ca. 28 °C.

Von der Aufführung der Einzeldaten (welche jederzeit bei mir einzusehen sind) absehend, führe ich in der folgenden Tafel die erhaltenen auf Jute und Treber berechneten Zahlen auf.

	Vor der Gährung		Nach der Gährung		
	Glycosen %	Pentosen %	Glycosen %	Pentosen %	Alkohol %
Jute-Auszug	10,07	11,58	5,30	5,19	0,114
Treber-Auszug	28,17	22,48	17,19	14,82	0,302

Es ist also auch bei diesem zweiten Versuche mit reiner Hefe eine bedeutende Abnahme der Pentosen zu konstatieren.

Untersuchung auf Säuren.

Wie beim vorhergehenden Versuche wurde auch hier auf organische Säuren geprüft. Erhalten wurden hierbei die folgenden wie früher auf Essigsäure und Milchsäure berechneten Zahlen.

	Verlust an Glycosen beim Gähren	In den gegohrenen Flüssigkeiten gefunden:		
		Alkohol	Flüchtige Säuren	Nicht flüchtige Säuren
Jute-Auszug	4,77 %	0,114 %	4,38 %	0,79 %
Treber-Auszug	10,98 %	0,302 %	1,16 %	0,94 %

Weiter sei angeführt, dass die mit Kali gesättigten flüchtigen Säuren die Reaktionen der Essigsäure (so besonders die Kakodylreaktion) gaben, und dass das aus den nichtflüchtigen Säuren der Treberflüssigkeit erhaltene Zinksalz annähernd die Zahlen des milchsauren Zinks gab, denn 0,0772 gr gaben 0,0146 gr Wasser und 0,0212 gr Zinkoxyd oder 18,91 % H_2O und 22,02 % Zn, während die berechneten Zahlen 18,18 % und 21,89 % sind.

VI. Gährversuch V (reine Hefe von Hansen).

Um die Bedenken, welche wegen der Reinheit und Gährkraft der von mir gezüchteten reinen Hefe auftauchen könnten, zu zerstreuen, wandte ich mich durch Vermittelung von Herrn Professor Tollens an Herrn Professor E. Chr. Hansen, Kopenhagen, welcher mir liebenswürdiger Weise bereitwilligst einige Kulturen rein gezüchteter Hefe, die er als besonders gährkräftig bezeichnet hatte, zusandte.

In derselben Weise wie in den vorigen Versuchen stellte ich mir einen Biertreber-Auszug durch Erhitzen auf 100° mit verdünnter Schwelelsäure her. Um zu prüfen, ob nicht die Biertreber an sich schon organische Säuren enthielten, die eventuell die Bestimmung derselben nach der Gährung ungenau machen könnten, dampfte ich 100 ccm des Auszuges = 10 gr Treber nach dem Neutralisieren mit kohlensaurem Kalk zum Sirup ein und extrahierte diesen nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure mit Äther. In der That gelang es mir, in dem wie früher erhaltenen Destillate des Ätherauszuges das Vorhandensein flüchtiger Säuren nachzuweisen, denn es waren zur Neutralisation des Destillates 1,2 ccm $^1/_3$ Normal-Kalilauge erforderlich. Über die Natur der flüchtigen Säuren konnte ich der geringen Menge wegen nichts Bestimmtes erfahren, indem mir die Nachweisung von Essigsäure und Ameisensäure nicht gelang, doch mögen in Ermangelung anderer Kenntnisse obige 1,2 ccm $^1/_3$ Normallauge als 0,024 gr oder 0,24 % der Biertreber an Essigsäure berechnet werden. Ebenso erforderte der von den flüchtigen Säuren befreite Ätherauszug noch 0,6 ccm $^1/_3$ Normal-

Kalilauge zur Neutralisation. Obgleich Milchsäure nicht nachzuweisen war, mögen doch diese 0,6 ccm $^1/_3$ Normallauge als Milchsäure und zwar als 0,018 gr oder 0,18 % der Biertreber berechnet werden. Um Fehler zu vermeiden, müssen daher bei den späteren Säurebestimmungen in den gegohrenen Flüssigkeiten der hier gefundenen Mengen, für flüchtige Säuren 0,24 %, für nichtflüchtige 0,18 % — beide auf Treber berechnet — abgezogen werden.

Zur Ausführung der Gährversuche wurden jetzt zweimal je 100 ccm Schwefelsäure-Treberauszug, entsprechend je 10 gr Treber, mit kohlensaurem Kalk gesättigt und durch an zwei auf einander folgenden Tagen wiederholtes ca. 10 Minuten anhaltendes Erhitzen auf 110 ° sterilisiert. Die sterilen Kolben wurden jetzt mit den Hefen geimpft und zwar Kolben I mit „Carlsberg Unterhefe Nr. I" und Kolben II mit „Saccharomyces Pastorianus I". Die Kolben wurden zehn Tage lang im Brütofen einer Temperatur von 28 ° ausgesetzt.

Wie früher wurden die Glycosen mit Fehling'scher Lösung und die Pentosen durch Furfuroldestillation bestimmt und zwar vor sowie nach der Gährung. Folgende Zahlen wurden erhalten:

		Glycosen	Pentosen
Vor der Gährung		31,21 %	26,12 %
Nach der Gährung	Kolben I	19,52 %	17,61 %
	Kolben II	17,10 %	13,94 %
Verlust	Kolben I	11,69 %	8,51 %
	Kolben II	14,11 %	12,18 %

Die Bestimmungen von Alkohol, sowie von flüchtigen und nichtflüchtigen Säuren wurden ebenfalls, wie früher beschrieben, ausgeführt.

An Alkohol wurden in Kolben I 1,282 % und in Kolben II 0,834 % der Treber erhalten. Die gefundenen Mengen an Säuren (nach Abzug der kleinen wie oben beschrieben schon in den Trebern enthaltenen Menge) sind zugleich mit den beobachteten Verlusten an Glycosen und Pentosen sowie dem erhaltenen Alkohol in folgender Tabelle aufgeführt.

		Verlust an Glycosen	Verlust an Pentosen	Nach der Gährung erhalten: Alkohol	Flüchtige Säuren (Essigs.)	Nicht-flüchtige Säuren
Treber-	Kolben I	11,69 %	8,51 %	1,282 %	0,67 %	0,58 %
auszug	Kolben II	14,11 %	12,18 %	0,834 %	0,95 %	0,35 %

Die Resulate der Gährversuche mit reingezüchteter Hefe sind somit nicht viel anders als diejenigen mit gewöhnlicher Lagerbierhefe gewesen, denn stets habe ich bei geringer Alkoholbildung erhebliche Verminderung sowohl der Pentosen als auch der Glycosen und nicht unbedeutende Bildung von Essigsäure und Milchsäure bemerkt. So sind z. B. beim Gährversuch II mit Lagerbierhefe (s. S. 53) folgende Zahlen erhalten worden:

Auszüge von	Vor der Gährung: Pentosen	Vor der Gährung: Glycosen	Nach der Gährung: Pentosen	Nach der Gährung: Glycosen	Alkohol	Verlust an: Pentosen	Verlust an: Glycosen
Jute	12,51	10,61	2,86	2,93	1,87	9,65	7,78
Treber	30,57	29,80	11,46	11,20	3,51	19,11	18,60

und man sieht, dass, wenn man auch für den erhaltenen Alkohol sein doppeltes Gewicht oder noch etwas mehr von den verschwundenen Glycosen abzieht, doch bei

der Jute noch ein Verlust von ca. 4 bis 5 % und bei den Trebern ein solcher von ca. 11 bis 12 % bleibt.

Zur Erklärung dieser Verluste muss man Nebenprodukte und speziell die Säuren heranziehen. Da die Säurebildung auch bei Anwendung von reingezüchteter Hefe stattgefunden hat, so kann man dieselbe nicht einer gewöhnlichen Milchsäuregährung des Zuckers, wie sie unreine Hefe veranlasst, zuschreiben. Andererseits sind die Pentosen (Arabinose und Xylose) der Einwirkung der Hefe unzugänglich. Es folgt hieraus, dass die Furfurol gebenden Stoffe, wie ich oben (s. S. 53) schon einmal angedeutet habe, möglicher Weise nicht nur Pentosane sind und nur Pentosen geben, sondern teilweise einer anderen Kategorie von Stoffen angehören, welche mit Hefe sich nicht zu Alkohol und Kohlenoxyd, sondern zu Essigsäure und Milchsäure zersetzen,[1] und es könnte somit für diese Stoffe der Name „furfurolgebende Stoffe" oder auch der Vorschlag von Cross und Bevan, alles Furfurolgebende einfach „Furfuroïde" zu nennen, empfehlenswert scheinen.

Auffällig ist, dass die auf Pentosen berechneten Resultate der Furfuroldestillation und die Glycosen-Bestimmungen ziemlich nahe übereinstimmende Resultate geben, und hieraus ist zu vermuten, dass die Stoffe, welche in den Auszügen aus Jute und aus Biertrebern vorhanden sind und die beiden Reaktionen, nämlich die Furfurolbildung einerseits und die

[1]) Wenn die Formel dieser Furfuroïde dieselbe wie die der Pentosen ist, so könnte man die Gleichung

$$C_5H_{10}O_5 = C_2H_4O_2 + C_3H_6O_3$$

Essigsäure Milchsäure

aufstellen.

Reduktion der Fehling'schen Lösung andererseits, auf ziemlich gleiche Weise geben, einander sehr ähnlich sind. Man kann folglich annehmen, dass diese Stoffe den Pentosen sehr nahe stehen oder vielleicht gar andere noch nicht bekannte Pentosen sind, welche bei der Einwirkung von Hefe sich zu Essigsäure und Milchsäure zersetzen.

Da für die Stoffe, welche Furfurol liefern, jedoch bis jetzt (wenigstens in Deutschland, Österreich und Nordamerika) meistens kollektiv die Namen „Pentosan" und Pentose gebraucht werden, so bleibt man einstweilen, um Verwirrung zu vermeiden, am besten bei dieser Praxis, erinnert sich aber stets des Umstandes, dass die Stoffe nur teilweise wirkliche Pentosane (d. h. Araban und Xylan) sind, teilweise aber auch andere Natur, die bis jetzt unbekannt ist, besitzen mögen.

VII. Gährversuche mit Arabinose. (Hefe von Hansen.)

Ferner stellte ich, um das Verhalten reiner Hefe gegen eine reine Pentose von Neuem zu prüfen, Gährversuche mit Arabinose an.

Die zur Verwendung gelangte Arabinose war im hiesigen Laboratorium hergestellt worden. Von dieser Arabinose wurden zweimal (Kolben I und II) je ca. 10 gr in 200 ccm Hefewasser gelöst. Das Hefewasser war hergestellt durch Kochen von hiesiger Lagerbierhefe mit

Wasser (1 : 25) Auch dieses prüfte ich auf eventuell vorhandene organische Säuren, jedoch ohne solche nachweisen zu können. Um die Reduktionskraft dieser Arabinose-Lösungen zu prüfen, kochte ich je 5 ccm nach Allihn mit Fehlingscher Lösung.

Kolben I, enthaltend 9,9368 gr Arabinose.
Angewandt: 5 ccm (= 0,24842 gr Arabinose).
Erhalten:

I	II
0,4478 gr Cu	0,4504 gr Cu

Mittel: 0,4491 gr Cu.

Kolben II, enthaltend 10,0928 gr Arabinose.
Angewandt: 5 ccm (= 0,24842 gr Arabinose,
Erhalten:

I	II
0,4494 gr Cu	0,4566 gr Cu.

Mittel: 0,4530 gr Cu.

Beide Kolben wurden wie oben sterilisiert und geimpft, und zwar Kolben I mit „Saccharomyces cerevisiae I" und Kolben II mit „Deutscher Bierunterhefe". Sie wurden ebenfalls 10 Tage lang im Brutschranke einer Temperatur von 27—28 ° ausgesetzt. Während bei den Kolben mit den Treberauszügen wenn auch sehr schwache so doch deutliche Gasentwickelung eintrat, war bei den Arabinose-Kolben nichts zu bemerken.

In Kolben I ist der Alkohol nicht quantitativ bestimmt worden, da beim Destillieren im Kühlrohre nur in geringer Menge die für Alkohol charakteristischen öligen Streifen auftraten. Im Destillate trat beim Er-

wärmen mit Jod und Natron deutliche Fällung von Jodoform ein.[1]

Das spezifische Gewicht des Destillates von Kolben II war 0,90896, entsprechend 0,55 Gew.% od. 0,69 Vol.% absoluten Alkohols. 15 ccm à 0,69 Vol.% enthalten 0,1035 ccm oder 0,0822 gr absoluten Alkohol. Auf angewandte Arabinose ausgerechnet, würde dieses 0,83 % Alkohol ausmachen.[1]

Nach dem Abdestillieren des Alkohols wurden die Flüssigkeiten wieder auf das Gewicht gebracht, welches sie vor der Gährung gezeigt hatten, und durch Kochen von zweimal je 5 ccm derselben mit Fehling'scher Lösung nach Allihn's Methode auf Reduktionskraft geprüft. In der folgenden kleinen Tabelle sind die so erhaltenen Zahlen für Kupfer mit den vor der Gährung gewonnenen zusammengestellt,

	Vor der Gährung:	Nach der Gährung:
Kolben I	0,4491 gr	0,4548 gr
Kolben II	0,4530 gr	0,4453 gr

und man sieht, dass die Differenzen so gering sind, dass man sie am besten auf die nicht zu vermeidenden Fehlerquellen schiebt. Somit ist die Arabinose, (wie zu erwarten) von der reinen Hefe nicht merklich angegriffen worden.

[1]) Das Auftreten dieser geringen Menge Alkohol dürfte wohl kaum aus Zersetzung der Arabinose entstanden sein, sondern es ist anzunehmen, dass derselbe durch Zersetzung von Verunreinigungen derselben (der niedrige Polarisationsgrad deutet darauf), vielleicht von Galactose, oder aus gährfähigen Substanzen des Hefewassers entstanden ist.

VIII. Gährversuch mit Arabinose und einer aus saurer Milch reingezüchteten Bacterie.

Anders als Hefe wirken anscheinend Bacterien auf Arabinose. Von Bacterien, welche auf die Pentosen (Arabinose und Xylose) zersetzend einwirken, ist bisher nur der Bacillus aethaceticus bekannt, mit welchem Frankland und Mac Gregor[1] operierten. Versuche, welche Herr Dr. Leichmann, Assistent des Herrn Geh. Rat Prof. Dr. Fleischmann, hier, mit aus saurer Milch gezüchteten Bacterien angestellt hatte, hatte, wie mir Herr Dr. Leichmann mitteilt, gezeigt, dass die gewöhnlichen, bekannten Milchsäurebacillen auf Arabinose nicht einwirken, indem keine saure Reaktion in mit denselben geimpften Gelatineröhrchen auftrat. Nur mit einem Bacillus, welcher von einem Praktikanten des Herrn Professor Fleischmann im hiesigen Institute aus saurer Milch in reiner Kultur gezüchtet war und der bisher noch nicht näher untersucht ist, trat in mit Peptonnährlösung hergestellter Arabinoselösung deutliches Wachstum und Säurebildung auf.

Um mit diesem Bacillus Versuche anzustellen, stellte mir Herr Geheimrat Fleischmann Reinkulturen desselben freundlichst zur Verfügung.

9,9840 gr Arabinose wurden in folgender Nährlösung zu 200 ccm gelöst.

Nährlösung: 100 gr Wasser
0,1 gr Monokaliumphosphat
0,02 gr Magnesiumsulfat
0,01 gr Chlorcalcium
1,00 Pepton sicc. (Witte).

[1]) Journ. Chem. Soc. 1892. I S. 737.
Ber. d. d. chem. Ges. 25 Ref. S. 800.

In dieser Arabinoselösung bestimmte ich das Reduktionsvermögen gegen Fehling'sche Lösung, um nach Beendigung resp. Unterbrechung der Gährung feststellen zu können, ob Einwirkung stattgefunden hat oder nicht. Je 5 ccm wurden nach Allihn mit Fehling'scher Lösung gekocht.

Erhalten wurde:

I	II
0,4566 gr Cu	0,4586 gr Cu

Mittel: 0,4576 gr Cu.

Die Lösung wurde im strömenden Wasserdampf sterilisiert, mit der Kultur geimpft und eine Woche lang bei ca. 35 ° im Brutofen der Einwirkung überlassen. Um etwa sich bildende Säuren, welche den Fortgang der Gährung stören könnten, zu binden, waren vorher ca. 5 gr Calciumcarbonat hinzugefügt. Es trat bald Gasentwickelung ein, und der kohlensaure Kalk verminderte sich deutlich. Nach 7 Tagen unterbrach ich die Gährung. Eine mikroskopische Untersuchung ergab, dass die Flüssigkeit frei von fremden Bakterien und Pilzen geblieben war und dass sich der Bacillus stark vermehrt hatte.

Alkoholbestimmung.

Nach üblicher Methode wurden erst 30 ccm und hiervon wieder 10 ccm abdestilliert. Das spezifische Gewicht letzteren Destillates betrug 0,99475, dieses entspricht 2,97 Gew.% oder 3,73 Vol.% Alkohol. 10 ccm à 3,73 Vol.% enthalten 0,373 ccm oder (0,794 × 0,373) 0,2962 gr absoluten Alkohol. Aufgelöst waren 9,984 gr Arabinose zu 200 ccm, davon waren 10 ccm zu Analysenzwecken verbraucht = 0,4992 gr Arabinose, also waren

9,4848 gr zur Gährung gebracht. Aus diesen war erhalten 0,2962 gr Alkohol oder auf Arabinose berechnet 3,12 %.

Bestimmung des Reduktionsvermögens.

Die von Alkohol befreite Flüssigkeit wurde filtriert und auf das doppelte Volumen der ursprünglichen Flüssigkeit aufgefüllt. 10 ccm wurden nach Allihn mit Fehling'scher Lösung gekocht, sie reduzierten:

I	II
0,3702 gr Cu	0,3754 gr Cu.

Mittel: 0,3728 gr Cu.

Da vor der Gährung (s. o.) von 5 ccm der Lösung von doppelter Konzentration 0,4576 gr Cu reduziert waren, so liegt eine Differenz von — 0,0848 gr Cu vor.

Um hieraus annähernd zu berechnen, wieviel Arabinose sich zersetzt hat, beziehe ich die gefundenen Mengen reduzierten Kupfers nach der Tabelle von Allihn auf Dextrose, welche fast dasselbe Reduktionsvermögen hat, wie Arabinose. Vor der Gährung wurden durch 5 ccm reduziert 0,4576 Cu = 246,7 milligr. Dextrose, oder es wurden auf die zur Gährung gelangten 190 ccm bezogen, 9,3746 gr Arabinose angezeigt (dieses stimmt annähernd mit den angewandten 9,4848 gr). Nach der Gährung lieferten 10 ccm = 5 ccm der ursprünglichen Flüssigkeit 0,3728 gr Cu = 197,1 milligr. Dextrose oder auf die ganze Menge berechnet 7,4898 gr Dextrose (Arabinose).

Es ist also eine Differenz vorhanden von (9,3746 — 7,4898) 1,8848 gr Dextrose (Arabinose), entsprechend 20,10 % der angewandten Arabinose und

es sind demnach ungefähr 20,10 % der angewandten Arabinose während der Gährung verschwunden.

Bestimmung der Säuren.

Da sich Säuren gebildet hatten, so suchte ich dieselben nach derselben Methode wie in den vorigen Versuchen zu bestimmen. Der Rest der gegohrenen Flüssigkeit, entsprechend 8,9856 gr Arabinose, wurde zum Sirup eingedampft, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. In dem Ätherauszuge wurden die Säuren durch Destillation im Wasserdampfstrom getrennt.

Das Destillat, welches die flüchtigen Säuren enthielt, erforderte zur Neutralisation 19 ccm 1/3 Normal-Kalilauge. Als Essigsäure berechnet würde dieses 0,38 gr Säure entsprechen oder auf Arabinose berechnet 4,23 %. In dem Verdampfungsrückstande der neutralen Flüssigkeit liess sich Essigsäure sowohl durch die Kakodyl- als die Essigätherreaktion nachweisen. Neben dem Geruche nach Essigäther trat bei letzterer Reaktion auch ein schwacher fruchtartiger Geruch auf (Buttersäure?). Ameisensäure war nicht nachzuweisen.

Der Destillationsrückstand des Ätherauszuges, welcher die nichtflüchtigen Säuren enthalten musste, erforderte 3,3 ccm 1/3 Normal-Kalilauge zur Neutralisation. Dieses würde, als Milchsäure berechnet, 0,099 gr Säure entsprechen oder auf die angewandte Arabinose berechnet 1,10 %. Diese neutralisierte Flüssigkeit, welche deutlich die Jodoformreaktion gab, wurde zur Trockne verdampft, dann mit etwas Schwefelsäure angesäuert

und mit Äther ausgezogen. Der Rückstand vom Verdunsten des Äthers wurde wie früher mit Zinkoxyd in Zinksalz verwandelt. Die eingedampfte Lösung des letzteren gab nach dem Impfen mit einer Spur milchsauren Zinks im Laufe eines Tages sehr zahlreiche Nädelchen vom Aussehen des milchsauren Zinks.

Bernsteinsäure war nicht nachzuweisen.

Zusammenstellung der Resultate.

Verlust an Arabinose.	Nach der Gährung erhalten:		
	Alkohol	Flüchtige Säuren (Essigsäure)	Nichtflüchtige Säuren (Milchs.)
20,10 %	3,12 %	4,23 %	1,10 %

Es geht aus dieser Zusammenstellung hervor, dass die Arabinose von dem obigen Bacillus energisch angegriffen ist und dass bei dieser Zersetzung neben Alkohol und wenig nichtflüchtigen Säuren (wahrscheinlich Milchsäure) Essigsäure gebildet worden ist.

Untersuchungen über die Natur des angewandten Bacillus werden im bacteriologischen Laboratorium des landwirtschaftlichen Institutes der Universität Göttingen angestellt.

Allgemeine Schlussfolgerungen aus meinen Untersuchungen.

I.

Beim Erhitzen mit Strontiumhydroxyd unter Druck geht Rohrzucker nicht in Raffinose über, er liefert hierbei etwas Milchsäure.

Milchsäure ist in allen von mir untersuchten Melassen enthalten gewesen.

II.

Beim Keimen von Gerste, Weizen, Erbsen bleiben die Pentosane der Körner unverändert. Eine kleine Zunahme habe ich zwar stets beobachtet, diese kann jedoch durch Zufälligkeiten bedingt sein.

III.

Aus Jute, Luffa (und Biertrebern) lösen sich beim Erhitzen mit 1% iger Schwefelsäure auf ca. 130° unter erhöhtem Druck weniger grosse Anteile der Pentosane auf, als beim Erhitzen mit 3 %iger Schwefelsäure auf 100° unter Atmosphärendruck, denn in den letzteren bei 100° und ohne Überdruck bereiteten Flüssigkeiten ist mehr Reductionskraft (Glycosen) und mehr Pentosan enthalten als in den mit 1 %iger Schwefelsäure bei 130° bereiteten Flüssigkeiten.

Aus Jute ist 0,95 % und aus Luffa 0,63 % krystallisierte Xylose gewonnen.

IV.

Mit Schwefelsäure bereitete Auszüge von Jute und von Biertrebern, welche mit gewöhnlicher Lagerbierhefe in Gährung versetzt worden sind, haben hierbei ohne Ausnahme ihren Gehalt an in Lösung befindlichen Glycosen nicht nur, sondern auch den an Pentosen oder Pentosanen ganz bedeutend vermindert. Es ist bei der Gährung neben wenig Alkohol stets eine erhebliche Menge flüchtiger Säure (Essigsäure) und nichtflüchtiger Säure (Milchsäure) gebildet worden. Dasselbe ist mit reiner Hefe der Fall gewesen, obgleich, wie ich mich davon — durch eigenen Versuch (s. d.) — überzeugt habe, reine Hefe nicht auf Arabinose wirkt.

Vorausgesetzt, dass die von mir angewandte Hefe wirklich rein gewesen ist und sich während der Gährungsdauer rein erhalten hat, kann man aus den obigen Versuchen den Schluss ziehen, dass die während der Gährung verschwundenen als Pentosen resp. Pentosane bezeichneten Stoffe nicht Arabinose und Xylose sind, sondern andere Stoffe. Diese anderen Stoffe sind ihrem ganzen Verhalten nach den bisher bekannten Pentosen d. h. Arabinose und Xylose sehr ähnlich.[1]

---

[1]) Cross, Bevan und Smith (Ber. d. d. ch. Ges. 29 S. 1457, und Ref. S. 1151) machen die Annahme, die durch Hefe zersetzbaren Furfuroïde seien von der Formel $C_6H_{10}O_5$ und Methylen-Pentosan

$$C_5H_8O_3<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>CH_2.$$

Dieses scheint mir unwahrscheinlich, weil eine Substanz, welche Methylen, d. h. eine Gruppe, welche sehr leicht in Formaldehyd übergeht, enthält, voraussichtlich der Hefegährung gänzlich unzugänglich sein wird, wie dieses nach Mitteilungen von Herrn Professor Tollens in der That mit der Methylen-Dextrose $C_6H_{10}(CH_2)O_6$ der Fall ist.

Vorstehende Arbeit wurde im agric. chem. Laboratorium der Universität Göttingen ausgeführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geh. Rat Prof. Dr. B. Tollens, welcher mir in liebenswürdiger Weise die Anregung zu dieser Arbeit gab, meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen für die freundliche Beratung, die er mir dabei allezeit zu teil werden liess.